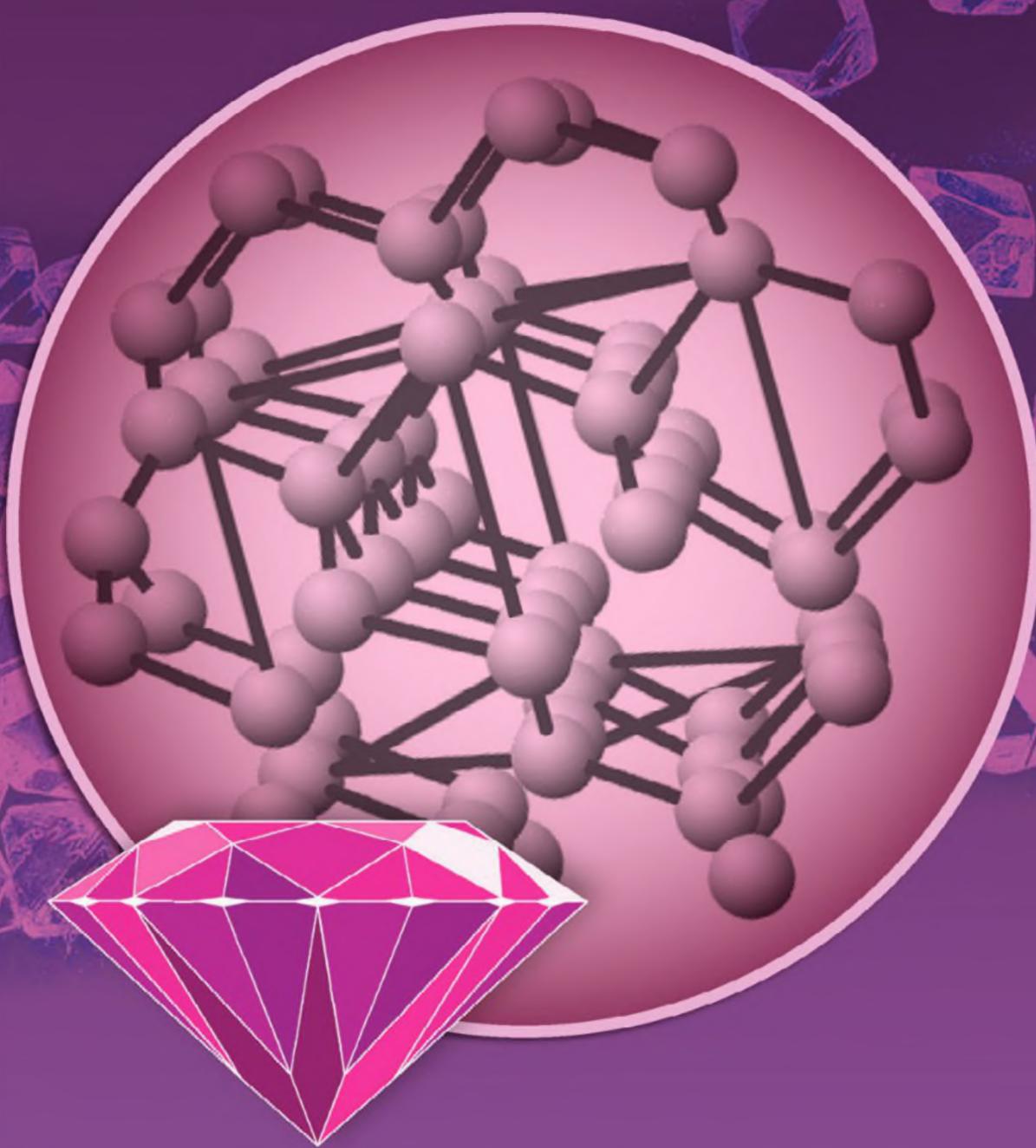


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



1

ЗАКОНЫ И КОНЦЕПЦИИ



Лаборатория
ЗНАНИЙ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
академика РАН А. Ю. Цивадзе

В двух томах

1

ЗАКОНЫ И КОНЦЕПЦИИ

2-е издание, электронное

Допущено

Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия
в качестве учебного пособия для обучающихся по основным
образовательным программам высшего
образования уровня бакалавриат
по направлению подготовки 04.03.01



Москва
Лаборатория знаний
2022

УДК 546
ББК 24.1я73
О-28

Серия основана в 2009 г.

Общая и неорганическая химия : в 2 т. Т. 1 : Законы и концепции / под ред. академика РАН А. Ю. Цивадзе. — 2-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2022. — 495 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-576-9 (Т. 1)

ISBN 978-5-93208-575-2

В учебном издании, написанном преподавателями Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА и химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, изложен курс общей и неорганической химии в соответствии с программой обучения по химико-технологическим специальностям. Пособие выходит в двух томах.

В томе 1 изложены законы и концепции — обязательное содержание химического образования. Наряду с общими понятиями химии, познавательными историческими экскурсами, обучающими примерами, как использовать Периодическую систему, изложены основы термодинамики, химической кинетики, химии растворов, теории строения вещества и координационной химии. Некоторые разделы заканчиваются заданиями, на которые в конце пособия приведены подробные решения и ответы. Необходимый для решения многих задач справочный материал размещен на сайте издательства <http://pilotLZ.ru/files/10512/>

Для студентов химических, химико-технологических и технических университетов.

УДК 546

ББК 24.1я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Общая и неорганическая химия : в 2 т. Т. 1 : Законы и концепции / Е. В. Савинкина, В. А. Михайлов, Ю. М. Киселёв [и др.] ; под ред. академика РАН А. Ю. Цивадзе. — 2-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2022. — 491 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-93208-233-1 (Т. 1); ISBN 978-5-93208-232-4.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-93208-576-9 (Т. 1)

ISBN 978-5-93208-575-2

© Лаборатория знаний, 2018

ВВЕДЕНИЕ

1 Классификация неорганических веществ

Для систематического описания свойств веществ необходима их классификация. В отличие от органической химии, где классификация соединений основана на одном общем признаке — наличии одной или нескольких функциональных групп, в случае неорганических соединений приходится рассматривать сразу целый ряд признаков, обуславливающих те или иные химические свойства. Поэтому проблема классификации неорганических веществ до сих пор остается не до конца решенной.

В неорганической химии вещества делят на классы. Однако границы между классами нечеткие, поскольку часто позволительно принимать во внимание различные характеристики веществ. Постараемся правильно оценить достоинства и недостатки различных способов классификации.

1.1. Развитие понятий о химических элементах, веществах простых и сложных

Уже в древности философы полагали, что все тела состоят из элементов. Но впервые само понятие химического элемента возникло лишь в XVII в. Английский ученый Бойль¹ в 1661 г. в книге «Химик-скептик» определил элементы как «первоначальные и простые, вполне не смешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те части, из которых составлены все так называемые «смешанные тела» и на которые последние могут быть в конце концов разложены». Он ввел представление о первичных корпускулах (мельчайших частицах) как элементах и о вторичных корпускулах как сложных телах. Бойль считал элементы именно веществами. Однако он ошибочно (как мы теперь знаем) относил воду к элементам, а золото, медь, ртуть и серу — к соединениям или смесям.

Великий русский ученый Ломоносов² в работе «Элементы математической химии» в 1741 г. ввел представление об атомах как о мельчайших

¹ БОЙЛЬ Роберт (1627–1691) — физик, химик и богослов. Один из основоположников научного общества, которое в 1662 г. преобразовалось в Лондонское Королевское общество. Бойль экспериментально обосновал атомистическую теорию, способствовал становлению химии как науки, ввел экспериментальный метод исследования в химию, заложил начала химического анализа.

² ЛОМОНОСОВ Михаил Васильевич (1711–1765) — русский ученый-энциклопедист, первый российский академик. Его исследования относились к математике, физике, химии, геологии, почвоведению, астрономии. Первым из русских ученых приступил к подготовке учебников по химии и металлургии. Ему принадлежит заслуга создания Московского университета (1755), для которого он составил проект и учебную программу. Кроме того, Ломоносов написал ряд трудов по истории, экономике, филологии, заложил основы русского литературного языка.

частицах веществ, способных связываться в более крупные частицы (корпускулы) — по нашим представлениям, в молекулы, из которых состоят сложные вещества.

Французский ученый-естествоиспытатель Лавуазье¹ первым научился выделять из соединений простые вещества. Он предположил, что «элемент» весит меньше, чем соединение. Лавуазье, предложивший в 1789 г. «Таблицу простых тел» — по существу первую классификацию элементов, применял элемент и простое тело как одинаковые термины.

В начале XIX в. английский ученый Дальтон² определил элемент как вещество, состоящее из атомов одного вида. В разных веществах присутствуют атомы, отличающиеся по массе; при превращениях веществ атомы не изменяются, а только перегруппировываются. Дальтон писал: «Мы с таким же успехом можем стараться прибавить новую планету в Солнечную систему, как уничтожить или создать атом водорода». Дальтон открыл *закон кратных отношений*:

если два элемента образуют несколько соединений, то в этих соединениях массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого, относятся как целые числа.

Шведский ученый Берцелиус³ в 1814–1818 гг. опубликовал таблицу, в которой указал атомные массы (веса) 46 элементов и данные о процентном составе около 2000 проанализированных им соединений. В 1841 г. Берцелиус предложил понятие *аллотропии*. Так называют свойство некоторых элементов (например, углерода и серы) существовать в виде различных простых веществ.

Таким образом, ученые многих стран внесли свой вклад в развитие представлений о химических элементах. Но все же решающую роль здесь сыграли работы великого русского ученого Менделеева⁴. Он первым начал

¹ ЛАВУАЗЬЕ Антуан-Лоран (1743–1794) — французский химик. В своей лаборатории Лавуазье провел многочисленные опыты, в которых он определял изменения масс веществ при их прокаливании и горении. Он также заложил основы органического анализа. Кроме того, Лавуазье — один из основателей термохимии.

² ДАЛЬТОН Джон (1766–1844) — английский химик и физик; считается создателем химической атомистики. Проводил наблюдения и эксперименты по преломлению света, изучал природу теплоты, предложил теорию испарения и смешения газов. В 1802 г. открыл один из основных законов газового состояния. Сформулировал и обосновал основные положения атомно-молекулярного учения. Автор одного из фундаментальных законов химии — закона кратных отношений (1803).

³ БЕРЦЕЛИУС Йенс Якоб (1779–1848) — шведский химик и минералог. Открыл элементы церий (1803), селен (1817), торий (1828). В 1824–1825 годах впервые получил в свободном состоянии кремний, титан, тантал и цирконий. Создал (1812–1819) электрохимическую теорию сродства, сыгравшую прогрессивную роль в развитии химии. На ее основе построил классификацию элементов и их соединений. Ввел современные символы атомов химических элементов и формулы соединений (1814). Разработал ряд методов химического анализа. Определил атомные массы (веса) 46 элементов.

⁴ МЕНДЕЛЕЕВ Дмитрий Иванович (1834–1907) — русский ученый. В 1861 г. создал первый русский учебник по органической химии. В 1868 г. приступил к работе над книгой «Основы химии». При создании этого учебника он и открыл периодический закон и составил Периодическую систему элементов. В эти же годы Менделеев активно занимался проблемами так называемых неопределенных химических соединений, создал химическую (гидратную) теорию водных растворов, нашел общее уравнение состояния газов. Менделеев создал физическую теорию весов, разработал методы точного взвешивания.

различать термины «элемент» и «простое тело». В качестве одной из ярких иллюстраций он называл элемент углерод и простые вещества уголь, графит и алмаз. Менделеев создал Периодическую систему элементов, которая отражала свойства простых и сложных веществ (в зависимости от атомной массы химического элемента). Согласно *современным представлениям*, **химический элемент — это совокупность одинаковых атомов.**

Если химические связи существуют между атомами одного и того же элемента — это простое вещество. Поскольку атомы могут быть связаны друг с другом различным образом, элемент иногда образует несколько простых веществ — аллотропных модификаций.

Вопросы

1.1. Какие аллотропные модификации углерода известны? Рассмотрите способы связывания атомов в различных модификациях. Сравните физические и химические свойства различных форм углерода.

1.2. Покажите, как меняются свойства простых веществ при изменении порядкового номера элемента в Периодической системе. Какие закономерности при этом наблюдаются?

1.3. Между атомами благородного газа (в простом веществе) нет химических связей. Можно ли считать химическими соединениями другие простые вещества?

1.2. Классификация на основе поведения в водных растворах

Одна из классификаций сложных веществ основана на свойствах их водных растворов. В 1887 г. шведским химиком Аррениусом¹ была предложена **теория электролитической диссоциации**, согласно которой при растворении многих неорганических веществ (электролитов) появляются заряженные частицы (**ионы**), способные перемещаться в растворе и проводить электрический ток. **Электролиты**, которые диссоциируют (распадаются) на ионы полностью (необратимо), называют **сильными**. В разбавленных водных растворах сильных электролитов присутствуют только продукты диссоциации — катионы и анионы. В растворах **слабых электролитов** наряду с ионами содержатся также недиссоциированные молекулы.

Электролиты делят на кислоты, основания, соли (табл. 1.1.).

¹ АРРЕНИУС Сванте Август (1859–1927) — шведский ученый, один из основателей физической химии и электрохимии. Основные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций. На основе экспериментальных данных по электропроводности сильно разбавленных растворов разработал теорию электролитической диссоциации. Активно изучал кинетику химических реакций. Лауреат Нобелевской премии по химии (1903 г.).

Таблица 1.1

Продукты диссоциации различных электролитов

Класс соединений	Катионы	Анионы	Примеры соединений
Кислота	H^+	A^{n-}	$H^+ NO_3^-$
Основание	M^{n+}	OH^-	$Na^+ OH^-$
Соль	M^{n+}	A^{n-}	$Na^+ NO_3^-$

При диссоциации кислот (табл. 1.2 и 1.3) в растворе повышается концентрация гидратированных катионов водорода, и среда (раствор) становится кислой. Сильные кислоты, например серная, в водном растворе диссоциируют необратимо:

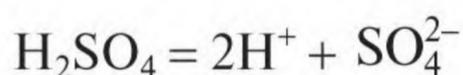


Таблица 1.2

Некоторые кислоты и основания

Вещества	Сильные	Слабые
Основания	KOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	NH ₃ · H ₂ O
Кислоты	HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	H ₃ PO ₄ , H ₂ CO ₃ , H ₂ S

Таблица 1.3

Химические свойства кислот

Реагируют с металлами. Если металл находится в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, выделяется водород и образуется соль (исключения — HNO ₃ и другие кислоты, анионы которых проявляют окислительные свойства). $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$
Реагируют с основными и амфотерными оксидами. $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$
Реагируют с основными и амфотерными гидроксидами. $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$
Реагируют с солями (если образуется более слабая или летучая кислота). $ZnCl_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2HCl \uparrow$
При нагревании некоторые кислоты разлагаются. $H_2SiO_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} SiO_2 + H_2O$

Слабые кислоты (например, угольная) в водном растворе подвергаются обратимой диссоциации:



Сильные основания (табл. 1.2 и 1.4), например гидроксид натрия, необратимо диссоциирующие в водном растворе с образованием гидроксид-ионов, создают сильнощелочную среду:

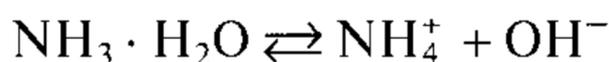


Таблица 1.4

Химические свойства оснований

Растворимые основания (щёлочи)	Малорастворимые основания
Реагируют с кислотами и кислотными оксидами, а также с амфотерными оксидами и гидроксидами. $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{KOH} + \text{Be}(\text{OH})_2 = \text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$	Реагируют с кислотами и кислотными оксидами. $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
При умеренном нагревании не разлагаются.	При умеренном нагревании могут разлагаться. $\text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
Реагируют с растворами солей (если в состав соли входит металл, способный образовывать малорастворимый гидроксид). $\text{FeSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$	Реакции с растворами солей не характерны.

Слабые основания, обратимо диссоциируя в воде, также создают щелочную среду. В их растворах (например, в растворе аммиака) имеются как исходные гидратированные молекулы (не следует употреблять термин «гидроксид аммония» — такого соединения не существует), так и продукты диссоциации:



Многие катионы металлов и анионы кислот, образующиеся при растворении соли в воде, могут подвергаться обратимому гидролизу, в результате чего в растворе соли среда становится кислой ($\text{pH} < 7$)¹ или щелочной ($\text{pH} > 7$), т. е. происходит так называемый «гидролиз соли по катиону или по аниону».

В дальнейшем были предложены и другие теории кислот и оснований. Наибольшее распространение получила «протонная (протолитическая) теория кислот и оснований», созданная датским физикохимиком Брёнстедом² и независимо английским химиком Лаури³. В основу этой теории по-

¹ Водородный показатель, или «рН», используют для количественной оценки кислотности среды (равновесной концентрации катионов оксония H_3O^+ в растворе). $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$.

² БРЁНСТЕД Йоханнес Николаус (1879–1947) — датский физикохимик. Один из авторов протонной теории кислот и оснований; развивал теорию кислотно-основного катализа.

³ ЛАУРИ (ЛОУРИ) Томас Мартин (1874–1936) — английский химик. Основные научные работы посвящены органической химии, прежде всего изучению оптической активности органических соединений. Автор нескольких работ по теории водных и неводных растворов кислот и оснований. В 1928 г. предложил протонную теорию кислот и оснований.

ложено представление о том, что частицы в растворе могут быть донорами H^+ (кислотами¹) и акцепторами H^+ (основаниями).

В теориях Аррениуса и Брэнстеда—Лаури используются разные способы описания кислот и оснований и их поведения в водном растворе, однако при практическом применении они хорошо согласуются: обе теории подразумевают, что в растворах кислот среда кислотная, в растворах оснований — щелочная. Среда в растворах солей зависит от того, как взаимодействуют с водой ионы, образующиеся при их диссоциации.

Вопросы

1.4. В растворе хлорида ртути(II) почти не содержится ионов. Можно ли считать это вещество солью?

1.5. Проиллюстрируйте на конкретных примерах сходство и различия понятий кислот и оснований в теориях Аррениуса и Брэнстеда—Лаури.

1.6. Теория электролитической диссоциации и протолитическая теория рассматривают только хорошо растворимые вещества. Можно ли, используя эти теории, классифицировать другие вещества, например малорастворимые гидроксиды металлов?

1.3. Классификация по строению и типу связей

Исходя из природы частиц и природы взаимодействия между ними, все многообразие веществ может быть сведено к нескольким основным типам: ионные соединения, молекулярные вещества, полимеры (высокомолекулярные соединения) и металлы.

Вещества чисто ионного или чисто молекулярного строения встречаются редко, тем не менее такая классификация удобна и позволяет объяснить физические и химические свойства веществ.

Ионные соединения образуются при взаимодействии типичных металлов и неметаллов. К ионным соединениям относятся соли, а также оксиды и гидроксиды активных металлов. Из-за большой разницы в электроотрицательностях атомов, составляющих ионные вещества, происходит переход валентных электронов атома металла к атому неметалла. Катионы и анионы можно рассматривать как несжимаемые шары определенного радиуса, между которыми действуют электростатические силы. Каждый ион стремится окружить себя максимальным числом ионов противоположного знака и в то же время расположиться на возможно большем расстоянии от одноименно заряженных ионов. Важную роль играют и размеры ионов: чем больше радиус катиона, тем больше анионов он может разместить вокруг себя.

¹ В водных средах H^+ существует в виде гидратированных катионов, простейший из них — катион оксония H_3O^+ .

Свойства ионных соединений можно объяснить исходя из их строения. Например, в твердом состоянии ионные соединения, как правило, плохо проводят электрический ток, а в расплавах имеют высокую ионную электропроводность. Это объясняется тем, что в кристаллических структурах ионы закреплены в определенных позициях и не могут перемещаться на заметные расстояния, а в расплаве они могут свободно двигаться под действием электрического поля.

Ионные кристаллы имеют высокие температуры плавления и низкую летучесть, поскольку при плавлении или испарении этих веществ происходит разрыв многих связей: ведь там очень много противоположно заряженных ионов, которые притягиваются друг к другу.

Ионные кристаллы обычно очень твердые, их кристаллическую решетку трудно деформировать. Если это все же удалось сделать, кристаллы разрушаются. Хрупкость таких соединений объясняется особенностями ионной связи: как только ионы хоть немного сдвинулись со своих мест, вместо сил притяжения начинают действовать силы отталкивания, и кристалл раскалывается.

Многие ионные соединения хорошо растворимы в воде. При растворении электролита в воде его ионы гидратируются (взаимодействуют с молекулами воды) — выделяется энергия, компенсирующая затраты на разрушение кристаллической решетки. В разбавленном водном растворе катионы и анионы равномерно распределены среди молекул воды (растворителя) и удалены друг от друга. В очень концентрированных растворах они образуют ассоциаты, строение которых похоже на то, как частицы расположены в кристаллах.

Молекулярные вещества построены из молекул, атомы в молекулах связаны ковалентными связями. В твердом или жидком состоянии между молекулами действуют межмолекулярные силы. К молекулярным веществам относятся простые вещества-неметаллы (водород, кислород, азот, галогены), а также многие соединения элементов с близкими электроотрицательностями (например, галогениды и оксиды неметаллов).

Свойства молекулярных веществ также определяются особенностями строения. Большинство этих веществ летучи и отличаются низкими температурами плавления и кипения. В твердом состоянии молекулярные слои легко сдвигаются относительно друг друга под действием механических сил. Молекулярные соединения — типичные диэлектрики.

Дополнительные силы притяжения между молекулами могут быть обусловлены образованием водородных связей. Соединения с водородной связью (вода, фтороводород, аммиак, кислородсодержащие неорганические кислоты) по своему строению занимают промежуточное положение между низкомолекулярными веществами и полимерами.

В полимерах (**высокомолекулярных соединениях**) атомы могут соединяться ковалентными связями с образованием «макромолекул» — пространственной решетки (каркаса), сеток или цепей.

Полимерную *каркасную структуру* имеют, например, алмаз и кварц (одна из модификаций диоксида кремния). Для алмаза характерна тетраэдрическая координация всех атомов углерода и высокосимметричная довольно плотная упаковка. Аналогичное строение имеют кремний, германий, карбид кремния, сульфид цинка и многие другие простые и сложные вещества. Одни каркасные структуры построены из атомов одного вида, другие — из атомов разных видов. В структуре кварца каждый атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния.

Наличие трехмерного каркаса в структуре таких соединений объясняет их важнейшие свойства: высокую твердость и прочность, очень высокие температуры плавления и кипения, нерастворимость в любых растворителях. Перевести такое вещество в раствор можно лишь путем проведения химической реакции с разрушением ковалентных связей между атомами.

Слоистая полимерная структура реализована, например, в кристаллах графита. Плоские шестиугольники из атомов углерода объединены в плоские сетки, напоминающие соты. Расстояние между слоями почти в 2,5 раз больше, чем расстояние между атомами углерода в слое, что указывает на слабую связь между слоями. Слоистую структуру имеют также иодиды кадмия, свинца и некоторых других металлов, некоторые силикаты — минералы талька, глины, слюды. Так, способность глин к набуханию и их пластичность обусловлена тем, что между непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров могут внедряться молекулы воды.

Соединения с *цепочечной структурой* по своим свойствам приближаются к низкомолекулярным веществам. Такое строение имеют некоторые силикаты (асбест), одна из модификаций триоксида серы, сульфид кремния.

Металлические структуры построены из атомов металлов. К металлам относятся элементы с низкой электроотрицательностью; эти атомы слабо удерживают свои валентные электроны. Металлические свойства проявляют большинство металлов — простых веществ, сплавы металлов, соединения металлов между собой и с некоторыми неметаллами. Согласно принятым представлениям, металлические структуры характеризуются наличием положительно заряженного остова, в котором частицы связаны благодаря взаимодействию с «электронным газом» — делокализованными электронами. Такая связь между атомами в жидких и твердых металлах называется *металлической*.

Благодаря наличию обобществленных легко мигрирующих электронов металлы (металлические вещества) обладают высокой тепло- и электропроводностью. При нагревании твердого металла колебания катионов в узлах кристаллической решетки усиливаются. Поэтому с повышением температуры электрическое сопротивление металлов увеличивается. Высокая

пластичность и ковкость металлов связана с тем, что металлическая связь допускает довольно большое смещение катионов без разрушения кристаллической решетки.

Вопросы

1.7. Приведите примеры простых веществ, образующих аллотропные модификации с разными типами связи. Сравните их физические и химические свойства.

1.8. Назовите оксиды, относящиеся к ионным, молекулярным и полимерным соединениям. Могут ли существовать оксиды, обладающие свойствами металлических соединений?

1.9. К каким веществам следует отнести сульфат аммония в рамках классификации по строению и типу связей?

1.4. Классификация по составу

По элементному составу неорганические вещества можно разделить на **простые** вещества (состоят из атомов одного вида) и **химические соединения** (т. е. сложные вещества, которые образованы атомами нескольких видов). Обычно отдельно рассматривают очень сложные вещества — комплексные соединения.

Среди простых веществ выделяют типичные металлы (щелочные и щелочноземельные), неметаллы (большинство *p*-элементов), амфотерные элементы и благородные газы. Амфотерные элементы проявляют химические свойства, характерные как для металлов, так и для неметаллов (Be; *p*-элементы-металлы; все *d*-элементы).

Основой для классификации простых веществ служит отношение к кислороду (самому распространенному в природе элементу) и воде (самому распространенному соединению кислорода).

Кислород образует соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. Соединения, состоящие из атомов двух элементов, один из которых — кислород в степени окисления (–II), называются **оксидами**. К оксидам не относятся фториды кислорода, пероксиды и другие соединения, где у кислорода степень окисления отлична от (–II).

Присоединение воды к оксидам (формальное или реальное) приводит к образованию гидроксидов. Существуют орто- и метгидроксиды (табл. 1.5).

В зависимости от химических свойств оксиды и гидроксиды подразделяют на основные (например, K_2O , KOH), кислотные (например, SO_3 , H_2SO_4) и амфотерные (например, ZnO , $Zn(OH)_2$).

Таблица 1.5

Формы гидроксидов

Орто-гидроксиды	$\text{Э}(\text{ОН})_3$	$\text{Э}(\text{ОН})_4$ или $\text{H}_4\text{ЭO}_4$	$\text{ЭO}(\text{ОН})_3$ или $\text{H}_3\text{ЭO}_4$	$\text{Э}(\text{ОН})_6$ или $\text{H}_6\text{ЭO}_6$
Мета-гидроксиды	$\text{ЭO}(\text{ОН})$ или HЭO_2	$\text{ЭO}(\text{ОН})_2$ или $\text{H}_2\text{ЭO}_3$	$\text{ЭO}_2(\text{ОН})$ или HЭO_3	$\text{ЭO}_2(\text{ОН})_2$ или $\text{H}_2\text{ЭO}_4$

Оснóвные оксиды и гидроксиды образуют щелочные и щелочноземельные элементы, магний, таллий(I), а также *d*-элементы в низших степенях окисления. Их главное свойство — способность к взаимодействию с кислотами и кислотными оксидами. Оксиды щелочных и щелочноземельных элементов, магния и таллия(I) реагируют с водой, образуя соответствующие гидроксиды. Хорошо растворимые в воде гидроксиды щелочных элементов, стронция, бария и таллия(I) называют *щелочами*. Для них характерны реакции не только с кислотными, но и с амфотерными соединениями.

Кислотные оксиды и гидроксиды образуют неметаллы, а также некоторые *p*-металлы и *d*-элементы в высших степенях окисления. Большинство кислотных гидроксидов хорошо растворяются в воде и могут быть получены прямым взаимодействием соответствующих растворимых оксидов с водой. Они активно реагируют с оснóвными и амфотерными оксидами и гидроксидами. Малорастворимые кислотные гидроксиды (гидроксиды кремния, молибдена, вольфрама и других элементов) и соответствующие им оксиды взаимодействуют только с оксидами и гидроксидами активных металлов (при сплавлении либо в концентрированных растворах).

Остальные гидроксиды и соответствующие им оксиды *амфотерные*. Они малорастворимы в воде (как и другие амфотерные вещества) и не реагируют с ней, но при взаимодействии с кислотами и щелочами образуют растворимые продукты.

Оснóвные и кислотные свойства оксидов и гидроксидов можно сравнивать, руководствуясь положением элементов в Периодической системе. По периоду слева направо усиливаются кислотные свойства оксидов и соответствующих гидроксидов, по группе сверху вниз усиливаются их оснóвные свойства.

Кислотные, оснóвные и амфотерные оксиды или гидроксиды (кислоты и основания) взаимодействуют друг с другом, образуя *соли*. Реакция между кислотой и основанием называется *реакцией нейтрализации*. В реакции нейтрализации с участием хотя бы одного гидроксида всегда образуется наряду с солью малодиссоциированное соединение вода. Выделяют средние (например, CaSO_4), кислые ($\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$), оснóвные ($(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$), двойные ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), смешанные (HgClF) соли.

Средние соли состоят из катиона одного металла (одного элемента) и аниона кислоты. Если в состав соли входит два разных катиона (элемента) — это *двойная соль*. При наличии в составе аниона атомов водорода соль

называют *кислой*; если в состав соли входят гидроксогруппы или атомы кислорода, это *основная соль*.

Химические соединения, в составе которых присутствуют два элемента, относят к бинарным соединениям (это не оксиды и не соли!). Из достаточно «простых» оксидов, гидроксидов, солей, бинарных соединений могут образоваться более сложные. Например, под действием щелочей нерастворимые в воде амфотерные оксиды и гидроксиды могут быть переведены в растворимые, но более сложные соединения с координационными связями:



Такие соединения называют *комплексными (координационными)* или просто комплексами.

Вопросы

1.10. Составьте схемы реакций, соответствующих превращениям «элемент — оксид — гидроксид — соль» для (а) типичного металла; (б) неметалла; (в) элемента с амфотерными свойствами.

1.11. К какому классу неорганических веществ (по составу) следует отнести (а) аммиак; (б) гидрат аммиака; (в) сероводород; (г) галогеноводороды?

1.12. К какому классу соединений относятся CO , NO , NO_2 , $(\text{MgAl}_2)\text{O}_4$, $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$?

1.5. Классификация простых веществ

Очень давно, еще с древних времен было замечено, что некоторые вещества имеют много общего: блеск, ковкость, пластичность, хорошая теплопроводность. Эти вещества (как позднее выяснилось, это были простые вещества) называли *металлами*. Все остальные простые вещества, не обладающие свойствами металлов, называют *неметаллами*.

Большинство простых веществ — металлы. Важное свойство металлов — их высокая электропроводность. Металлы имеют также много общих химических свойств, в первую очередь способность образовывать простые катионы. К типичным металлам относят щелочные и щелочноземельные элементы, а также магний. Эти элементы имеют низкие значения электроотрицательности ($<1,25$).

Свойства простых веществ-неметаллов, как физические, так и химические, весьма разнообразны. Однако можно выявить некоторые общие свойства, например для всех неметаллов характерно образование анионов. К неметаллам относится большинство *p*-элементов. У неметаллов значения электроотрицательности ($>2,00$) существенно выше, чем у металлов.

Многие вещества проявляют (в той или иной степени) свойства и металлов, и неметаллов. Такие простые вещества относятся к амфотерным (*от греч.* амфотерос — и тот и другой). Для этих элементов характерно образование как катионов, так и анионов. К амфотерным можно отнести *s*-элемент бериллий Be, *p*-элементы, которые нельзя считать типичными неметаллами, и все *d*-элементы. Они характеризуются промежуточными (между металлами и неметаллами) значениями электроотрицательности (1,25–2,00), но поскольку соответствующие простые вещества обладают хорошей электропроводностью, эти элементы нередко относят также к металлам.

Для наглядности в Периодической системе элементов можно провести «диагональ амфотерности» через элементы Be, Al, Ge, Sb, Po, отделяющую металлы от неметаллов.

Газообразные простые вещества элементов VIIIA (18-й) группы долгое время не могли заставить реагировать с другими, даже очень реакционно-способными, веществами; поэтому эти столь неактивные элементы называли «инертными газами». Но позже оказалось, что эти газы все же способны образовывать химические соединения, например с фтором. Поэтому сейчас эти элементы называют «благородными газами» и объединяют с неметаллами (однако иногда рассматривают отдельно, следуя традиции).

Даже при классификации простых веществ возникают определенные проблемы. Так, главное физическое свойство металлов, отличающее их от неметаллов, — это высокая электропроводность, уменьшающаяся с ростом температуры (электронная проводимость). Однако в последние годы было показано, что некоторые вещества, традиционно относимые к неметаллам (водород, фосфор), также могут существовать в металлическом состоянии. Долгое время считалось, что неметаллы, для которых больше характерны окислительные свойства, не способны образовывать простые катионы (в отличие от металлов, проявляющих восстановительные свойства). Оказалось, что это не так. Были получены соединения, содержащие катионы неметаллов, например катион диоида I_2^+ , катион диоксигенила O_2^+ .

1.5.1. Металлы

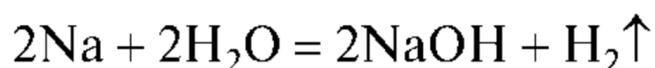
Свойства металлов совершенно не похожи на свойства всех остальных веществ — это заметили еще наши далекие предки. Не случайно, при первой попытке классификации простых веществ их разделили на металлы и неметаллы. Металлы (96 элементов Периодической системы) имеют много общих свойств, обусловленных особенностями строения их атомов и природой химической связи.

Атомы «типичных металлов» имеют самые низкие значения электроотрицательности. К типичным металлам относят 11 элементов: щелочные

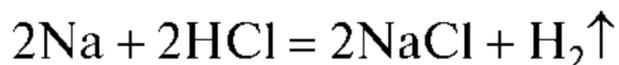
и щелочноземельные элементы, а также магний. Атомы этих элементов легко теряют внешние (валентные) электроны. Именно стремлением атомов этих металлов образовывать катионы объясняется их высокая восстановительная способность.

При образовании химических связей типичные металлы используют все свои внешние электроны, поэтому их степени окисления совпадают с номерами групп, в которых они расположены.

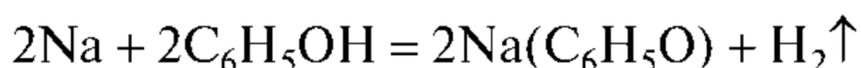
Типичные металлы в обычных условиях реагируют со многими неметаллами (например, с фтором, иодом, серой). Они легко окисляются кислородом (большинство — при комнатной температуре), взаимодействуют с водой (при этом выделяется такое количество теплоты, что натрий плавится, а калий может загореться):



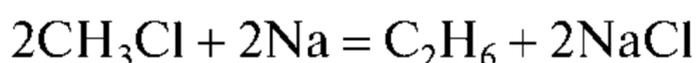
Поэтому при хранении активные металлы (кроме магния) изолируют от воздуха и влаги, погружая в инертную жидкость — вазелин, масло, керосин. Реакции активных металлов с кислотами также протекают очень бурно. При этом выделяется водород и образуются соли (например, хлориды при взаимодействии с хлороводородной кислотой):



Подобным образом протекают реакции типичных металлов с карбоновыми кислотами и фенолом:



Активные металлы также восстанавливают галогеналканы (реакция Вюрца):



Чтобы обнаружить присутствие катионов некоторых активных металлов, их соединения вносят в бесцветное пламя газовой горелки. Катионы натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в лиловый, кальция — в кирпично-красный, лития — в малиновый.

В соединениях металлы — это всегда катионы, они не могут входить в состав ни простых, ни сложных анионов.

Вопросы

1.13. Охарактеризуйте (кратко) расположение типичных металлов (а) в Периодической системе и (б) в электрохимическом ряду напряжений?

1.14. Что можно сказать о строении простых веществ, образованных металлами? Какой тип химической связи реализуется в твердых металлах?

1.15. Какие особенности строения атомов типичных металлов делают их сильными восстановителями?

1.5.2. Неметаллы

Все элементы, атомы которых образуют простые вещества, не проявляющие металлических свойств, относят к неметаллам. Атомы неметаллов отличаются от металлов большими значениями электроотрицательности и не склонны терять электроны, превращаясь в катионы. Этим обусловлены свойства их простых веществ и химических соединений. Элементы-неметаллы располагаются в верхнем правом углу Периодической системы.

К неметаллам относят 22 элемента (включая шесть благородных газов). Характерные для них высокие значения электроотрицательностей связаны с малым радиусом атомов (по сравнению с атомами металлов). Максимальные значения электроотрицательности должны быть у благородных газов гелия и неона; однако для них до сих пор не получено ни одного химического соединения. Поэтому обычно наиболее электроотрицательным элементом считают фтор.

У большинства неметаллов (кроме водорода, гелия и бора) на внешнем энергетическом уровне атома более трех электронов.

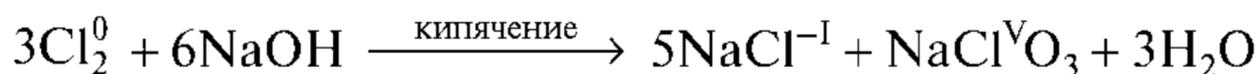
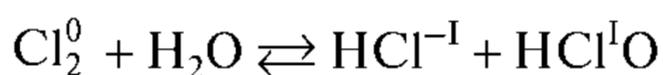
В отличие от металлов для неметаллов характерны как положительные, так и отрицательные степени окисления. Большинство неметаллов проявляет несколько положительных степеней окисления, максимальная из которых, как правило, совпадает с номером группы. Исключение составляют фтор, для которого положительные степени окисления неизвестны, кислород, имеющий максимальную положительную степень окисления +II, и некоторые благородные газы. Отрицательных степеней окисления у неметаллов также может быть несколько; наименьшая степень окисления равна номеру группы минус 8 (за исключением бора, для которого минимальная степень окисления в соединениях с металлами –III). В соединениях друг с другом неметаллы образуют ковалентные связи, а в соединениях с металлами выступают в роли простых анионов или входят в состав сложных анионов.

В Периодической системе электроотрицательность элементов увеличивается по периоду слева направо, а уменьшается по группе сверху вниз. С увеличением электроотрицательности в ряду элементов окислительные свойства атомов усиливаются, а восстановительные — ослабевают. Поэтому при сравнении окислительных и восстановительных свойств неметаллов можно использовать значения их электроотрицательностей.

Простые вещества-неметаллы (галогены, кислород, азот, белый фосфор, сера), имеющие молекулярное строение, в твердом состоянии легкоплавки и способны к возгонке. Вещества с атомными кристаллическими решетками (бор, алмаз, кремний, черный фосфор), как правило, очень твердые, имеют высокие температуры плавления и кипения и низкую летучесть. У простых веществ цепочечного (пластическая сера) или слоистого (графит) строения промежуточные физические свойства.

В отличие от серебристо-белых (как правило) металлов окраска простых веществ-неметаллов очень разнообразна, например среди твердых веществ можно отметить белый, черный и красный фосфор, желтую серу, серые кремний и кристаллический иод; среди жидкостей бурый бром, голубой кислород и синий озон; среди газов зеленоватый хлор и фиолетовые пары иода.

Простые вещества-неметаллы проявляют окислительные свойства в реакциях с менее электроотрицательными элементами и восстановительные свойства — в реакциях с более электроотрицательными. Многие неметаллы при действии воды или щелочей подвергаются *диспропорционированию* (*дисмутации*), проявляя одновременно и окислительные, и восстановительные свойства:



Для неметаллов характерно образование как простых, так и сложных анионов. Некоторые неметаллы (иод, кислород) способны давать простые катионы, но только при действии очень сильных окислителей. Многие неметаллы образуют сложные катионы (примеры — катионы аммония и оксония).

Вопросы

1.16. Какое строение имеют простые вещества-неметаллы? Каковы типы связи в кристаллах алмаза (а), графита (б), карбина (в), кристаллического кремния (г), белого фосфора (д), серы (е), озона (ж)?

1.17. Почему в реакциях с металлами неметаллы всегда окислители?

1.18. Приведите по три примера реакций, в которых неметалл выступает в роли (а) окислителя, (б) восстановителя.

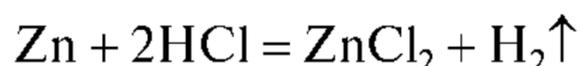
1.5.3. Простые вещества с амфотерными свойствами

Амфотерные¹ элементы проявляют свойства металлов, и неметаллов. Для них характерны промежуточные значения электроотрицательности (χ). К амфотерным относится большинство элементов: бериллий, все *d*-элементы, а также *p*-элементы, не относящиеся к неметаллам. Как уже говорилось в начале этого раздела, в Периодической системе элементов можно выделить «диагональ амфотерности», проходящую через элементы Be, Al, Ge, Sb, Po. Выше этой диагонали находятся элементы-неметаллы, на самой диагонали — амфотерные, ниже ее — амфотерные и металлы.

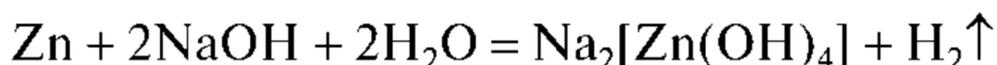
Простые вещества, образованные амфотерными элементами, чаще всего проявляют восстановительные свойства. Те вещества, которые в элек-

¹ См. с. 13.

трохимическом ряду напряжений находятся левее водорода, окисляются катионами водорода в водных растворах кислот:



Элементы, соединения которых проявляют амфотерные свойства, реагируют с водными растворами щелочей с образованием гидроксокомплексов и выделением водорода:



При взаимодействии с активными металлами амфотерные элементы могут выступать в роли окислителей (образуя, например, стибид натрия Na_3Sb).

В соединениях амфотерные элементы входят в состав как катионов (простых или сложных), так и анионов (обычно сложных).

Вопросы

1.19. Какое строение имеют простые вещества, образованные амфотерными элементами? Какова природа связи в этих веществах?

1.20. Некоторые простые вещества, обладающие физическими свойствами металлов, по своим химическим свойствам не относятся к типичным металлам. С чем это связано?

1.21. Напишите уравнения реакций с участием амфотерных элементов, характеризующие их металлические и неметаллические свойства.

1.5.4. Благородные газы

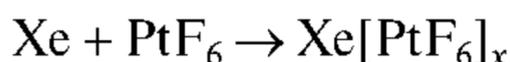
Благородные газы находятся в VIIIA (18-й) группе Периодической системы элементов. В атомах благородных газов валентные орбитали полностью заселены электронами, поэтому атомы этих элементов не проявляют склонности к образованию химических связей и, в частности, не могут образовывать ковалентные связи даже друг с другом — молекулы благородных газов одноатомны.

Вниз по группе с увеличением атомного радиуса элементов устойчивость завершеного внешнего энергетического уровня у каждого последующего элемента уменьшается (электроны Xe и Kr удерживаются ядром менее прочно, чем у He и Ne), поэтому химическая активность элементов в этом же направлении увеличивается.

Соединения благородных газов были получены лишь во второй половине XX в. В 1960-е годы американский химик Н. Бартлетт¹, сумевший окислить молекулярный кислород с помощью гексафторида платины, обратил

¹ БАРТЛЕТТ Нил (1932–2008) — американский химик. Первооткрыватель соединений благородных газов; известен также исследованиями химических свойств фтора.

внимание на близость размеров и потенциалов ионизации молекул O_2 и Хе. Он синтезировал первое химическое соединение благородного газа (имеющее переменный состав) по реакции:



где $1 < x < 2$. В дальнейшем в качестве окислителя стали применять фтор, используя термическую, фотохимическую или другую активацию. В настоящее время получены достаточно устойчивые соединения Хе и Кг: фториды (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , KrF_2), их смеси, а также кислородные соединения Хе(VI) и Хе(VIII). Для криптона получены только дифторид и его производные. Химические свойства радона изучены в меньшей степени (из-за его радиоактивности). Хорошо охарактеризованы только фториды радона, аналогичные по составу фторидам ксенона.

Соединений гелия, неона и аргона синтезировать пока не удалось.

Вопросы

1.22. Какое строение имеют простые вещества, образованные благородными газами? Какие связи в твердых и жидких благородных газах?

1.23. К какому типу относятся химические связи в соединениях благородных газов?

1.24. К каким элементам ближе всего по химическим свойствам благородные газы?

1.6. Классификация неорганических соединений

1.6.1. Гидроксиды

Основные гидроксиды образованы типичными металлами и амфотерными элементами в низших степенях окисления. Они имеют формулу $M(OH)_n$, где М — металл. У таких веществ простые названия: к слову «гидроксид» добавляют название металла. Если металл может проявлять различные степени окисления, степень окисления указывают в скобках: $LiOH$ — гидроксид лития, $Cr(OH)_2$ — гидроксид хрома(II).

Гидроксиды щелочных металлов (лития, натрия, калия, рубидия, цезия, франция), щелочноземельных металлов (стронция, бария, радия) и таллия(I) хорошо растворяются в воде. Эти вещества называют щелочами.

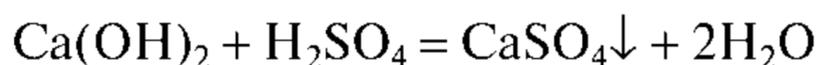
Гидроксид кальция (также щелочноземельный металл) малорастворим в воде: 0,16 г в 100 г воды при комнатной температуре. Основные гидроксиды, не относящиеся к щелочам, еще менее растворимы в воде.

Многие щёлочи имеют традиционные названия: $NaOH$ — едкий натр, KOH — едкое кали, $Ca(OH)_2$ — гашёная известь, $Ba(OH)_2$ — едкий барит.

Оснóвные гидроксиды в твердом состоянии состоят из катионов и анионов, поэтому при растворении в воде они легко диссоциируют с выделением гидроксид-ионов, в результате чего среда становится щелочной.

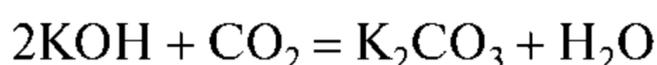


Оснóвные гидроксиды реагируют с кислотами с образованием солей.

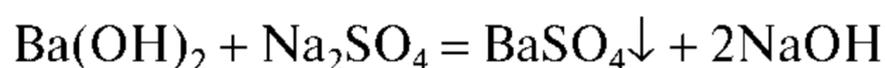
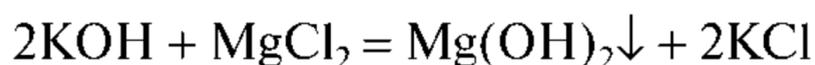


Такие реакции имеют общее название — *реакции нейтрализации* (или *солеобразования*).

Оснóвные гидроксиды реагируют с кислотными оксидами как в отсутствие воды, так и в водном растворе; продукты этих реакций также соли.



Растворимые в воде оснóвные гидроксиды реагируют с солями, если в результате образуется хотя бы одно малорастворимое вещество (оснóвный гидроксид или соль).



В реакциях щелочей с солями аммония выделяется аммиак:

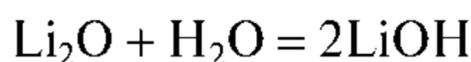
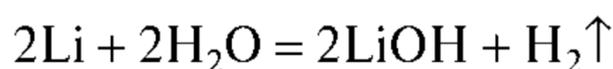


Некоторые оснóвные гидроксиды могут подвергаться дегидратации (отщепление молекул воды), например при нагревании, с образованием оснóвных оксидов:

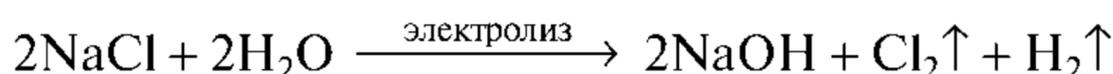


Однако большинство щелочей плавятся и кипят без разложения.

Щёлочи образуются при взаимодействии активных металлов и их оксидов с водой.



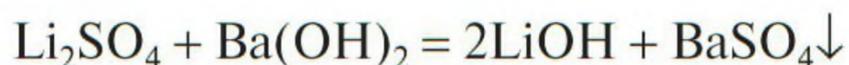
Кроме того, гидроксиды активных металлов получают электролизом водных растворов их солей:



Основные оксиды *d*-элементов с водой не реагируют, поэтому соответствующие гидроксиды можно получить из солей только обменными реакциями:



Растворимые гидроксиды (щелочи) также можно получить в обменной реакции (если второй продукт реакции малорастворим):



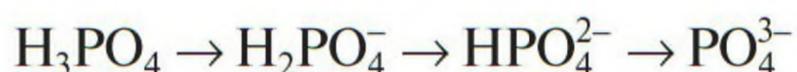
Кислотные гидроксиды образуются неметаллами, а также некоторыми *p*-металлами и *d*-элементами в высшей степени окисления. Многие кислотных гидроксиды существуют в *мета*-форме. Они состоят из водорода и кислотного остатка и при диссоциации отщепляют катион водорода, проявляя свойства кислот:



Кислотные гидроксиды часто называют **кислородсодержащими кислотами**. Определить, является ли кислородсодержащая кислота сильной, можно по **правилу Полинга**¹: кислота с формулой $\text{H}_x\text{ЭO}_y$ сильная в том случае, если соблюдается неравенство: $y - x \geq 2$.

В формуле кислородсодержащей кислоты на первом месте записывают «подвижные» атомы водорода, которые участвуют в электролитической диссоциации или протолизе (обмене «протонами» H^+) и могут быть замещены на атомы металла. В некоторые кислородсодержащих кислотах имеются незамещаемые атомы водорода. Такие атомы водорода записывают после символа элемента, образующего гидроксид, например $\text{H}_2\text{P(O)}_3$ — фосфористая (фосфоновая) кислота. Кроме того, формула вида $\text{H}_x\text{ЭO}_y$ не всегда отражает реальный состав кислоты в водном растворе, например кислотный гидроксид серы(IV) правильнее записывать не в виде формулы сернистой кислоты H_2SO_3 , а как моногидрат $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в водном растворе присутствуют частицы полигидрата диоксида серы $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

В многоосновных кислотах, содержащих несколько замещаемых (подвижных) атомов водорода, может происходить многоступенчатая диссоциация (постепенное отщепление H^+):



Для большинства кислородсодержащих кислот и их анионов используют традиционные названия: к русскому названию кислотообразующего

¹ ПОЛИНГ Лайнус Карл (1901–1994) — американский химик. Разработал теорию химической связи, теорию резонанса и теорию мезомерии, предложил шкалу электроотрицательности элементов. Лауреат Нобелевской премии по химии (1954) и Нобелевской премии мира (1962).

элемента (элемент, атомы которого вместе с атомами водорода и кислорода образуют молекулу кислородсодержащей кислоты) добавляют различные суффиксы (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Названия некоторых кислородсодержащих кислот и их анионов

Кислота	Анион (кислотный остаток)
H ₂ CO ₃ — угольная	CO ₃ ²⁻ — карбонат
	HCO ₃ ⁻ — гидрокарбонат
HClO — хлорноватистая	ClO ⁻ — гипохлорит
HClO ₂ — хлористая	ClO ₂ ⁻ — хлорит
HClO ₃ — хлорноватая	ClO ₃ ⁻ — хлорат
HClO ₄ — хлорная	ClO ₄ ⁻ — перхлорат
H ₂ CrO ₄ — хромовая	CrO ₄ ²⁻ — хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇ — дихромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻ — дихромат
HMnO ₄ — марганцовая	MnO ₄ ⁻ — перманганат
	MnO ₄ ²⁻ — манганат
HNO ₂ — азотистая	NO ₂ ⁻ — нитрит
HNO ₃ — азотная	NO ₃ ⁻ — нитрат
HPO ₃ — метафосфорная	PO ₃ ⁻ — метафосфат
H ₃ PO ₄ — ортофосфорная	PO ₄ ³⁻ — ортофосфат
	HPO ₄ ²⁻ — гидроортофосфат
	H ₂ PO ₄ ⁻ — дигидроортофосфат
H ₄ P ₂ O ₇ — дифосфорная	P ₂ O ₇ ⁴⁻ — дифосфат
H ₂ SO ₃ — сернистая SO ₂ · nH ₂ O — полигидрат диоксида серы	SO ₃ ²⁻ — сульфит
H ₂ SO ₄ — серная	SO ₄ ²⁻ — сульфат
H ₂ S ₂ O ₇ — дисерная	S ₂ O ₇ ²⁻ — дисульфат
H ₂ SiO ₃ — метакремниевая	SiO ₃ ²⁻ — метасиликат
H ₄ SiO ₄ — ортокремниевая	SiO ₄ ⁴⁻ — ортосиликат

Если кислотообразующий элемент проявляет максимальную степень окисления (она соответствует номеру группы), к названию элемента прибавляют «-ная» или «-овая»: HNO_3 — азотная кислота, H_2SeO_4 — селеновая кислота.

Если степень окисления элемента ниже максимальной — «-истая»: HNO_2 — азотистая кислота, H_2SeO_3 — селенистая кислота.

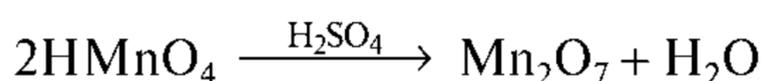
Если элемент образует более двух кислородсодержащих кислот в различных степенях окисления, используют также суффикс «-новат-»: HClO_3 — хлорноватая кислота, HClO — хлорноватистая кислота.

Некоторые элементы в одной и той же степени окисления образуют несколько кислородсодержащих кислот. К названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода, добавляют приставку «орто-» (H_3PO_4 — ортофосфорная кислота), а к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода — приставку «мета-» (HPO_3 — метафосфорная кислота).

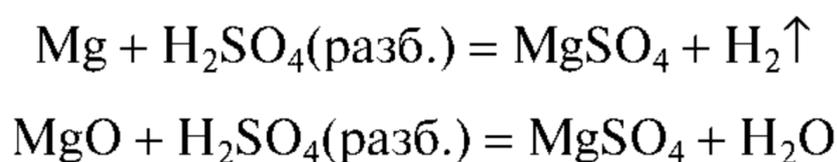
В названиях кислотных остатков (анионов кислот) используют латинские названия кислотообразующего элемента.

Большинство кислородсодержащих кислот хорошо растворимы в воде; исключения — например, угольная кислота и различные кремниевые кислоты.

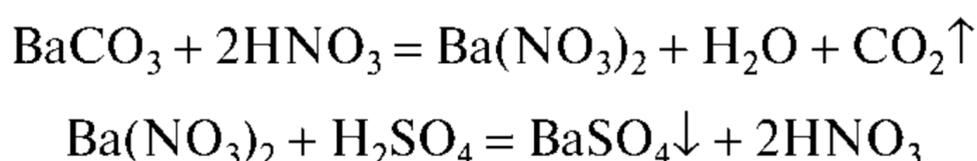
При полной дегидратации (при высоких температурах или под действием водоотнимающих реагентов) кислородсодержащие кислоты переходят в кислотные оксиды. Например, с помощью серной кислоты получают оксид марганца(VII):



Кислородсодержащие кислоты вступают в реакции с металлами, а также с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами (с образованием солей):



Реакции растворимых кислородсодержащих кислот с солями протекают до конца, если образуется газообразный или малорастворимый продукт:



Растворимые кислородсодержащие кислоты могут быть получены прямым взаимодействием соответствующих оксидов с водой:



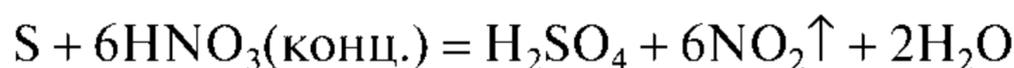
Малорастворимые кислородсодержащие кислоты (образованные Si, Mo, W и т. д.) взаимодействуют только с оксидами и гидроксидами наибо-

лее активных металлов лишь при сплавлении либо в концентрированных растворах.

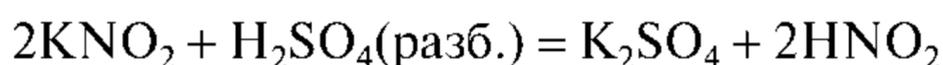
Кроме взаимодействия кислотных оксидов с водой для получения кислородсодержащих кислот используют и другие способы. Некоторые кислоты получают в результате окислительно-восстановительных реакций несолеобразующих оксидов с водой (иногда в присутствии окислителей):



Многие кислородсодержащие кислоты образуются при окислении неметаллов концентрированной азотной и серной кислотами.

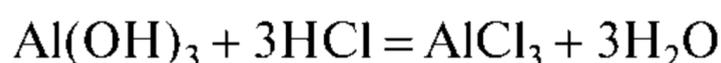


Слабые кислоты можно получить действием сильных кислот на соответствующие соли.

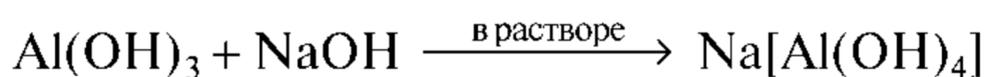


Амфотерные гидроксиды образуют бериллий, *p*-элементы, расположенные в Периодической системе на «диагонали амфотерности» и ниже ее, а также большинство *d*-элементов; *d*-элементы, для которых характерны несколько степеней окисления, обычно образуют амфотерные гидроксиды в промежуточных степенях окисления. Примером может служить амфотерный гидроксид хрома(III).

Амфотерные гидроксиды проявляют как кислотные, так и основные свойства, например они могут вступать в реакцию и с кислотами, и со щелочами, а также со многими оксидами. При этом образуются соли, в которых амфотерный элемент входит в состав либо катиона, либо аниона:



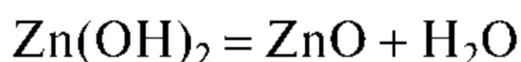
При взаимодействии амфотерных гидроксидов со щелочами в водном растворе образуются комплексные соли:



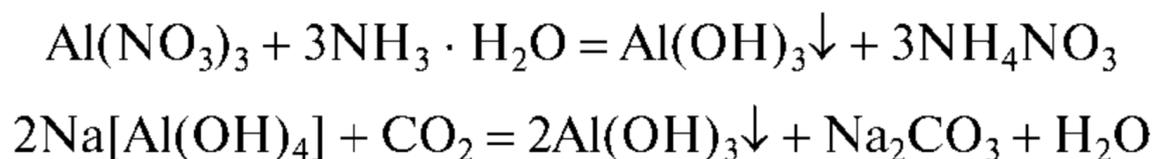
Названия амфотерных гидроксидов образуются так же, как для основных гидроксидов. У некоторых амфотерных гидроксидов есть орто- и метаформы: например, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — ортогидроксид алюминия, $\text{AlO}(\text{OH})$ — метагидроксид алюминия. Обычно ортогидроксиды при нагревании переходят в метагидроксиды. Для некоторых амфотерных элементов гидроксиды неизвестны, а получены лишь малорастворимые гидраты оксидов, например $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — полигидрат оксида сурьмы(III).

Практически все амфотерные гидроксиды в воде нерастворимы.

Амфотерные гидроксиды термически неустойчивы и даже при небольшом нагревании теряют воду, превращаясь в амфотерные оксиды:



Амфотерные гидроксиды сложно получить при действии щелочей и сильных кислот на соли, содержащие амфотерный элемент в виде катиона или в составе сложного аниона — при введении избытка реагента осадок амфотерного гидроксида легко растворяется. Поэтому для их получения по обменным реакциям в водном растворе используют слабые основания и кислоты (или соответствующие кислотные оксиды):



Вопросы

1.25. Из следующего списка веществ выберите щёлочи и составьте уравнения их реакций с соляной кислотой: гидроксид рубидия, гидроксид меди(II), гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид железа(II), гидроксид цинка, гидроксид калия, гидроксид бария.

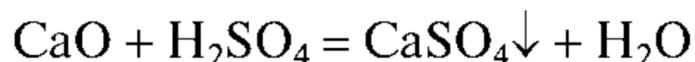
1.26. Используя правило Полинга, определите, какие из перечисленных кислот сильные, а какие — слабые: а) H_2SeO_4 ; б) HClO_3 ; в) HBrO_4 ; г) H_2TeO_3 ; д) HIO_3 ; ж) H_2SiO_3 ; з) H_3AsO_4 ; и) HClO .

1.27. Выберите амфотерные гидроксиды: а) $\text{Be}(\text{OH})_2$; б) $\text{V}(\text{OH})_3$; в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; г) $\text{Al}(\text{OH})_3$; д) TlOH ; е) $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

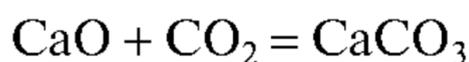
1.6.2. Оксиды

Названия оксидов образуют просто: к слову «оксид» (*от лат. oxxygenium* — кислород) добавляют название второго элемента (табл. 1.7). В названиях основных и амфотерных оксидов, образованных элементами, для которых характерны несколько степеней окисления, указывают степень окисления, например оксид марганца(II). В названиях кислотных оксидов принято использовать числовые приставки: SO_3 — триоксид серы, N_2O_5 — пентаоксид диазота.

Основные оксиды реагируют с кислотами, образуя соли (табл. 1.8):



Основные оксиды могут реагировать с оксидами неметаллов. Эти реакции протекают и в отсутствие воды, и в водном растворе; их продукты также соли:



Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов и таллия(I) реагируют с водой:

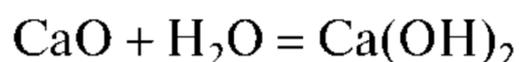
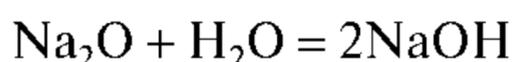
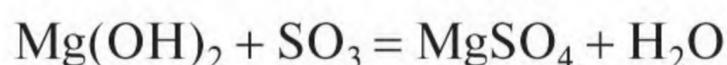


Таблица 1.7

Формулы и названия некоторых оксидов и формулы их гидратов

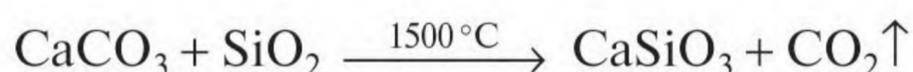
Формула	Название	Формула соответствующего гидроксида
Оснóвные оксиды		Щёлочи
Na ₂ O	Оксид натрия	NaOH
K ₂ O	Оксид калия	KOH
CaO	Оксид кальция	Ca(OH) ₂
		Малорастворимые оснóвные гидроксиды
CrO	Оксид хрома(II)	Cr(OH) ₂
MnO	Оксид марганца(II)	Mn(OH) ₂
FeO	Оксид железа(II)	Fe(OH) ₂
Кислотные оксиды		Кислородсодержащие кислоты
SO ₂	Диоксид серы или оксид серы(IV)	H ₂ SO ₃
SO ₃	Триоксид серы или оксид серы(VI)	H ₂ SO ₄
CrO ₃	Триоксид хрома или оксид хрома(VI)	H ₂ CrO ₄
P ₂ O ₅ P ₄ O ₁₀	Пентаоксид дифосфора или оксид фосфора(V)	HPO ₃ и H ₃ PO ₄
Mn ₂ O ₇	Гептаоксид димарганца или оксид марганца(VII)	HMnO ₄

Кислотные оксиды вступают в реакции с металлами и оснóвными оксидами и гидроксидами с образованием солей:



Кислотные оксиды, гидратированные формы которых малорастворимы (оксиды Si, Mo, W и т. д.), взаимодействуют с оксидами и гидроксидами только наиболее активных металлов лишь при сплавлении либо в концентрированных растворах.

Менее летучие кислотные оксиды при нагревании вытесняют более летучие из их солей:



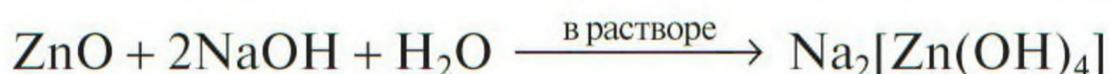
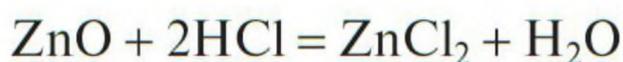
Амфотерные оксиды в воде нерастворимы. Следует отметить, что «оксид водорода» вода H₂O также относится к амфотерным, поэтому и не реагирует с другими амфотерными оксидами (так же, как кислотные оксиды

Таблица 1.8

Химические свойства оксидов

Оснóвные оксиды	Кислотные оксиды	Амфотерные оксиды
Взаимодействуют с кислотами: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Взаимодействуют со щелочами: $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Взаимодействуют с кислотами и щелочами: $\text{ZnO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnO} + 2\text{NaOH}(\text{т}) = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Взаимодействуют с водой с образованием щёлочи (для оксидов активных металлов): $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$	Взаимодействуют с водой с образованием кислоты (для оксидов, растворимых в воде): $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$	Амфотерные оксиды не взаимодействуют с водой.
Оснóвные и кислотные оксиды взаимодействуют между собой, а также с амфотерными оксидами: $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ $\text{ZnO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{ZnSiO}_3$ $\text{ZnO} + \text{CaO} \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{CaZnO}_2$		

не реагируют с кислотными, а оснóвные — с оснóвными). Как и амфотерные гидроксиды, амфотерные оксиды вступают в реакции и с кислотными, и с оснóвными оксидами, а также с гидроксидами, например:



Образующиеся сложные (комплексные) соединения ведут себя в растворе как сильные электролиты. В свою очередь, комплексные анионы, входящие в состав таких соединений, диссоциируют слабо:

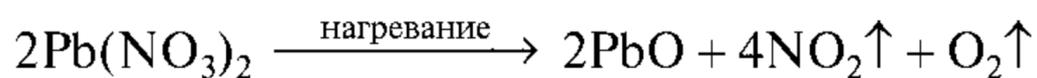
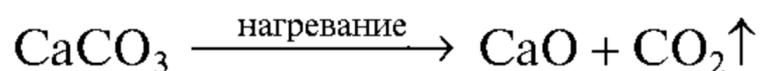


В Периодической системе кислотные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются по периоду слева направо, а оснóвные свойства усиливаются в группе сверху вниз.

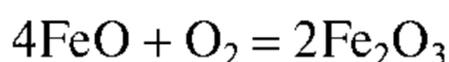
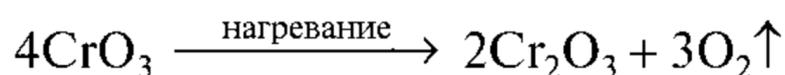
Многие оксиды получают прямым взаимодействием простых веществ с кислородом:



Однако используют и другие методы, например термическое разложение гидроксидов, карбонатов, нитратов и других сложных веществ:



Некоторые оксиды могут окисляться или восстанавливаться до других оксидов:

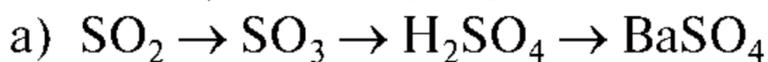


Вопросы

1.28. К какому классу относится оксид, если он не реагирует с водой? Как это определить?

1.29. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно получить: а) диоксид углерода; б) оксид кальция; в) оксид магния; г) декаоксид тетрафосфора. К какому классу относится каждый из этих оксидов?

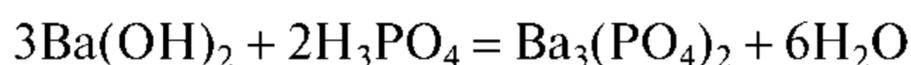
1.30. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



1.6.3. Соли

Важное свойство кислотных и основных гидроксидов состоит в том, что они способны вступать друг с другом в реакцию нейтрализации с образованием соли и воды. Соли могут быть средние, кислые, основные, двойные и смешанные.

Обычно к солям относят продукты взаимодействия не только кислотных и основных гидроксидов или оксидов, но и любых кислот и оснований, в том числе органических. *Средние соли* образуются при полной нейтрализации оснований кислотами:



В кристаллическом состоянии соли имеют ионную структуру. Кристаллы соли могут содержать как простые катионы металлов, так и сложные неорганические или органические катионы, например катион аммония.

В качестве анионов могут выступать простые анионы неметаллов (например, галогенид-ионы), анионы кислородсодержащих неорганических или органических кислот, а также комплексные анионы (например, гидроксо-комплексы амфотерных элементов).

Названия солей образуют из названий соответствующих анионов кислот и катионов. В тех случаях, когда металл может образовать несколько катионов в различных степенях окисления, в названии соли обязательно указывают степень окисления. Химическая формула гидрата обязательно включает молекулы воды с соответствующим коэффициентом, которые записаны через соединительную точку, например $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; в названиях этих веществ присутствует слово «гидрат» с числовой приставкой: декагидрат карбоната натрия.

При растворении в воде (табл. 1.9) любые соли подвергаются необратимой диссоциации на катионы и анионы. Если эти ионы вступают в реакцию с водой (с образованием катионов водорода или гидроксид-ионов), раствор становится слабокислым или слабощелочным (обратимая реакция гидролиза солей).

Таблица 1.9

Общие сведения о растворимости средних солей в воде

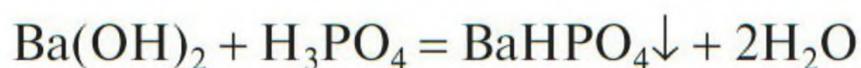
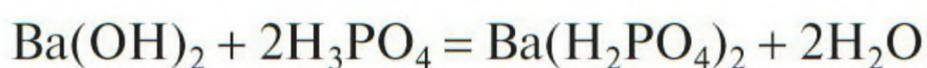
Соли	Растворимость
Нитраты	Большинство солей растворимы
Хлориды	Соли растворимы, кроме MCl , если $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; PbCl_2 и Hg_2Cl_2
Сульфаты	Соли растворимы, кроме CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 , Ag_2SO_4
Сульфиды Карбонаты Силикаты Фосфаты	Все соли нерастворимы, кроме солей щелочных элементов и аммония

Соли участвуют в обменных реакциях с другими солями, кислотами и щелочами, если в результате образуется газ, осадок или слабый электролит:



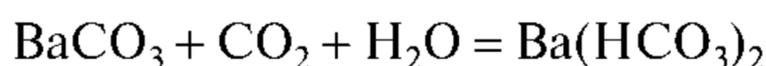
Средние соли образуются при смешении стехиометрических количеств кислот и оснований. Если один из реагентов взят в избытке, могут образоваться кислые или основные соли.

При *неполной нейтрализации* кислоты основанием (либо основным оксидом) образуются **кислые соли**:



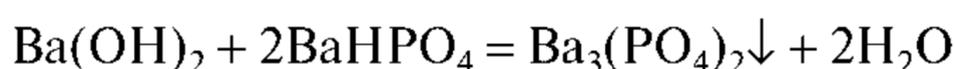
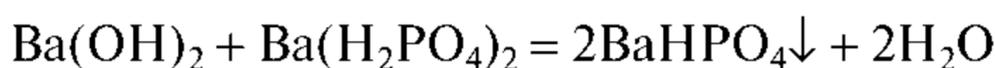
Кислые соли содержат кислотные остатки с незамещенными атомами водорода. В название аниона включают название атома водорода — «гидро» с числовой приставкой: BaHPO_4 — гидроортофосфат бария, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — дигидроортофосфат бария.

Кислые соли могут быть получены также при действии избытка кислоты или кислотного оксида на среднюю соль, амфотерный оксид или гидроксид, например:

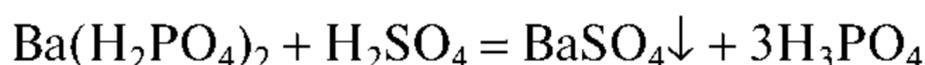


Большинство кислых солей, за исключением некоторых гидроортофосфатов, в воде хорошо растворимы. В водном растворе анионы кислых солей подвергаются гидролизу. В зависимости от свойств кислотного остатка в растворе кислой соли может возникнуть либо слабокислая среда (в растворах гидросульфатов, гидросульфитов, дигидроортофосфатов), либо слабощелочная (в растворах гидрокарбонатов, гидросульфидов, гидроортофосфатов).

При добавлении основания кислые соли подвергаются дальнейшей нейтрализации:



Под действием сильных кислот кислые соли обычно разрушаются:



Оснóвные соли образуются при взаимодействии щелочей с растворимыми средними солями. Оснóвные соли содержат гидроксогруппы или атомы кислорода(–II).

Существуют разные способы записи состава оснóвных солей. Например, формулу оснóвного нитрата кобальта можно записать как $\text{CoNO}_3(\text{OH})$ — гидроксид-нитрат кобальта(II) или $(\text{CoOH})\text{NO}_3$ — нитрат гидроксокобальта(II). Первая формула отражает состав твердой соли, в узлах кристаллической решетки которой находятся катионы кобальта, нитрат-ионы и гидроксид-ионы; вторая формула показывает, что в насыщенном водном растворе присутствуют катионы гидроксокобальта и нитрат-ионы.

Получить оснóвную соль можно при действии основания (взятого в недостатке) на среднюю соль:



При добавлении кислоты оснóвные соли превращаются в средние соли, а при подщелачивании среды — в гидроксиды:



В узлах кристаллической решетки многих солей могут содержаться не один катион или не один анион. Соли, содержащие два (или более) катиона, называют **двойными**, а два (или более) аниона — **смешанными**. В формулах двойных и смешанных солей катионы и анионы располагают по увеличению электроотрицательности либо по усложнению состава; название катиона и название аниона записывают в одно слово через дефис: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат алюминия-калия, $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ — сульфат аммония-железа(III), $\text{Na}_3\text{CO}_3(\text{HCO}_3)$ — гидрокарбонат-карбонат натрия, $\text{Na}_2\text{IO}_3(\text{NO}_3)$ — нитрат-иодат натрия.

Двойные и смешанные соли часто встречаются в природе, например минералы карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ (KNaCl_2).

К двойным солям относятся также две большие группы сульфатов: шениты и квасцы. Общая формула шенитов $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где M^{I} — однозарядный катион, M^{II} — двухзарядный катион магния, цинка и других элементов. Квасцы представляют собой кристаллогидраты двойных сульфатов состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M^{I} — однозарядный катион натрия, калия, рубидия, цезия, аммония и т. д., M^{III} — трехзарядный катион алюминия, хрома, железа и т. д. Известны десятки разных квасцов; их водные растворы имеют слабокислую среду (в результате гидролиза).

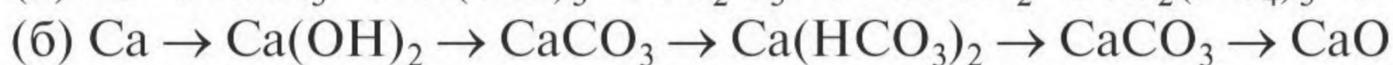
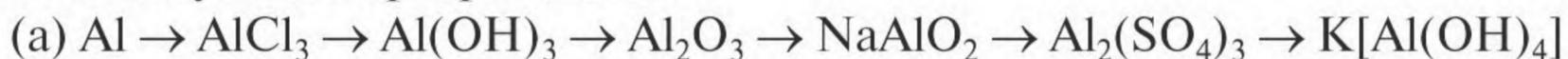
Пример тройного сульфата — минерал полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \times \times 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{KMgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Вопросы

1.31. Какие вещества традиционно называют «солью» и «соляной кислотой»? Какое место занимают эти вещества в рамках рассматриваемой классификации?

1.32. Напишите уравнения реакций получения сульфата цинка при взаимодействии (а) металла с кислотой; (б) двух оксидов; (в) оксида с кислотой; (г) двух гидроксидов.

1.33. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



2 Химические реакции

2.1. Составление уравнений реакций

2.1.1. Реакции ионного обмена

При растворении в воде нескольких электролитов в растворе присутствуют два или более вида катионов и анионов. При объединении катионов и анионов, принадлежавших разным исходным веществам, образуются новые вещества, а, следовательно, происходит химическое превращение (химическая реакция).

Реакции между катионами и анионами, протекающие в водных растворах, называют **реакциями ионного обмена**.

Для предсказания возможности протекания реакций ионного обмена используют **правила Бертолле**: реакции обмена в водном растворе идут практически до конца только тогда, когда образуется малорастворимое соединение (твердый осадок), легколетучее вещество (газ), малодиссоциирующее соединение (слабый электролит, в том числе и вода).

Реакции обмена в водном растворе принято записывать с помощью молекулярных и ионных уравнений (табл. 2.1).

В молекулярных уравнениях формулы всех веществ записывают в молекулярном виде. В ионных уравнениях в молекулярном виде записывают только малодиссоциирующие, нерастворимые и газообразные вещества. Вместо молекулярных формул электролитов используют формулы ионов, на которые они распадаются при электролитической диссоциации (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Примеры записи реакций ионного обмена

Молекулярные уравнения реакций	Ионные уравнения реакций
$\text{BaCO}_{3(\text{T})} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) =$ $= \text{BaSO}_4\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCO}_{3(\text{T})} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} =$ $= \text{BaSO}_4\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{S} = \text{CuS}\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}\downarrow$

Для составления молекулярного и ионного уравнений необходимо сделать следующее:

- записать реагенты в молекулярной форме
- записать сильные электролиты в виде катионов и анионов, а газообразные вещества, слабые электролиты и малорастворимые вещества — в виде молекул

- выбрать частицы, взаимодействие которых приводит к выпадению осадка, выделению газа или образованию слабого электролита; записать соответствующие продукты в правой части ионного уравнения, отмечая образование осадка знаком ↓, образование газа — знаком ↑
- подобрать коэффициенты в ионном уравнении реакции: в левой и правой частях ионного уравнения должны быть равны не только число атомов одного типа, но и суммарный заряд всех ионов
- записать продукты реакции в правой части молекулярного уравнения и перенести в него полученные коэффициенты.

Чтобы определить, насколько растворимы в воде продукты реакции ионного обмена, используют **таблицу растворимости** (см. приложение на сайте издательства). Если на пересечении строки, отвечающей катиону, и столбца, отвечающего аниону, указано, что вещество малорастворимо или нерастворимо, реакция его образования из растворимых электролитов идет до конца.

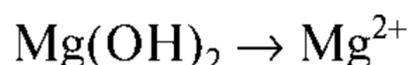
Особое значение имеют реакции нейтрализации между кислотами и основаниями, в результате которых всегда образуется малодиссоциирующее вещество вода, и, так как при диссоциации кислот образуются катионы водорода, а при диссоциации оснований — гидроксид-ионы, реакция фактически идет между этими частицами:



Вопросы

2.1. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции между карбонатом натрия и соляной кислотой.

2.2. Напишите уравнение реакции, отвечающей превращению:

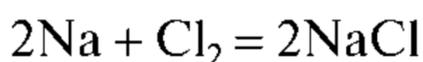


2.3. Почему ионные уравнения составлять легче, чем молекулярные? Покажите на конкретном примере.

2.1.2. Окислительно-восстановительные реакции

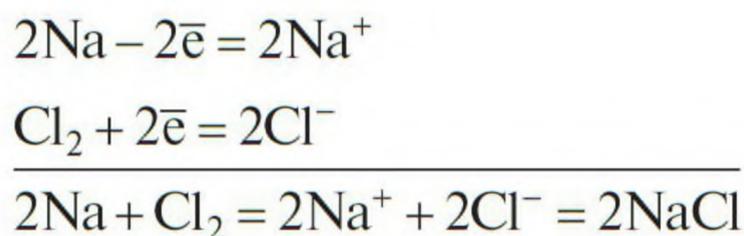
Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называют реакции, при которых происходит обмен электронами между атомами одного или нескольких веществ. Разберем несколько примеров.

Горение металлического натрия в атмосфере хлора приводит к образованию хлорида натрия:

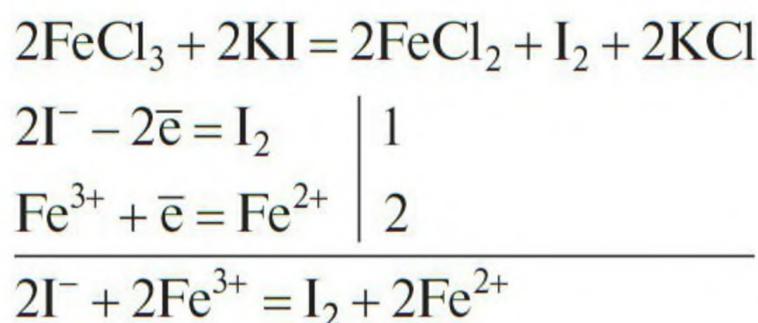


В хлориде натрия связь между атомами хлора и натрия ионная, следовательно, реакция его образования сопровождается полным переходом

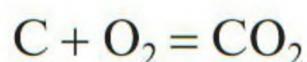
валентных электронов от атомов натрия к атомам хлора, что можно представить следующими уравнениями:



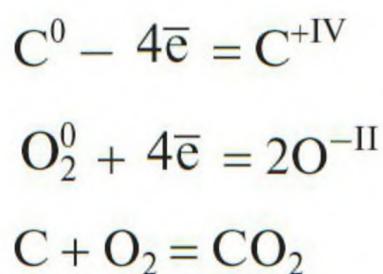
Взаимодействие хлорида железа(III) и иодида калия также сопровождается переносом электронов от анионов I^- к катионам Fe^{3+} :



В реакции окисления углерода кислородом атомы углерода не отдают свои валентные электроны атомам кислорода; происходит лишь смещение валентных электронов атома углерода к более электроотрицательным атомам кислорода:



Тем не менее эту реакцию также можно рассматривать как окислительно-восстановительную — электроны переходят от атомов углерода к атомам кислорода:



Итак, в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) обязательно *изменяются степени окисления* элементов.

Степень окисления (СО) — это формальный (условный) заряд атома, вычисленный в предположении, что в соединении все связи ионные. При образовании ионной связи электронные пары полностью смещаются к более электроотрицательному атому, в то время как общие электронные пары атомов с одинаковой электроотрицательностью на самом деле поделены между ними поровну.

Чтобы отличить степень окисления (СО) от заряда иона (Ba^{2+} , Na^+ , S^{2-}), для обозначения СО используют римские цифры, а знак «—» или «+» (его часто опускают) всегда ставят слева от римской цифры. В формуле степень окисления указывают над символом элемента (Cl^{VII} , Mo^{VI} , $\text{F}^{-\text{I}}$) или в скобках после символа элемента, например $\text{N}(+\text{V})$. Иногда степень окисления обозначают арабскими цифрами: S^{+6} , N^{-3} .

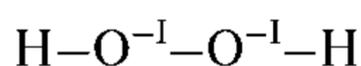
При определении степени окисления (СО) атомов руководствуются следующими правилами, которые надо запомнить.

- 1) В простых веществах атомы находятся в нулевой степени окисления.
- 2) В бинарных соединениях атомы более электроотрицательных элементов имеют отрицательные степени окисления. Степень окисления фтора в соединениях с другими элементами $-I$, кислорода чаще всего $-II$, галогенов (Cl, Br, I) в соединении с менее электроотрицательными элементами $-I$. У кислорода в пероксидных соединениях СО $-I$, в соединениях фтора СО $+II$ или $+I$. У водорода в соединениях с более электроотрицательными элементами СО $+I$, в соединениях с менее электроотрицательными элементами СО $-I$. Металлы имеют, как правило, положительную степень окисления в соединениях.

3) В молекуле сумма степеней окисления всех атомов равна нулю, а в ионе она совпадает с зарядом иона.

В соединениях максимальная положительная или отрицательная степень окисления атома определяется положением в Периодической системе: высшая СО атома элемента равна номеру группы, в которой он находится (исключения из этого правила — фтор и кислород), а низшая СО (для неметаллов) — разности номера группы и цифры 8.

Следует понимать, что степень окисления атома не совпадает с его истинным зарядом. Например в молекуле HCl истинные заряды атомов водорода и хлора равны $+0,17$ и $-0,17$ соответственно. Степень окисления не совпадает и с валентностью атома (числом ковалентных связей). Например, в молекуле пероксида водорода валентность кислорода 2, а степень окисления $-I$:



При окислительно-восстановительных реакциях происходят одновременно два процесса — отдача и принятие электронов. Процесс отдачи электронов называется **окислением**, а вещество, атомы или ионы которого отдают электроны, — **восстановителем**. Обратный процесс принятия электронов называется **восстановлением**, а вещество, атомы или ионы которого принимают электроны, — **окислителем**.

Процессы отдачи и принятия электронов в окислительно-восстановительных реакциях взаимосвязаны: восстановление окислителя обязательно сопровождается окислением восстановителя. Процессы окисления и восстановления можно представить как обмен электронами в сопряженных окислительно-восстановительных парах окисленная форма — восстановленная форма: Na^+/Na , $Cl_2/2Cl^-$, Fe^{3+}/Fe^{2+} , $I_2/2I^-$ и другие (табл. 2.2). Для описания процессов окисления — восстановления используют уравнения полуреакций.

При окислительно-восстановительных реакциях соблюдается **электронный баланс**, т. е. число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, принимаемых окислителем.

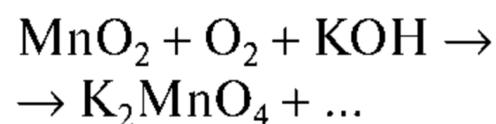
Таблица 2.2

Примеры процессов окисления и восстановления

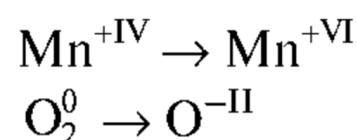
Процессы окисления		
Восстановитель (восстановленная форма, в ОВР окисляется)	Полуреакция окисления	Окисленная форма (потенциальный окислитель, в ОВР восстанавливается)
Na^0	$\text{Na}^0 - \bar{e} = \text{Na}^+$	Na^+
C^0	$\text{C} - 4\bar{e} = \text{C}^{+IV}$	C^{+IV}
I^-	$2\text{I}^- - 2\bar{e} = \text{I}_2$	I_2
Процессы восстановления		
Окислитель (окисленная форма, в ОВР восстанавливается)	Полуреакция восстановления	Восстановленная форма (потенциальный восстановитель, в ОВР окисляется)
Cl_2^0	$\text{Cl}_2^0 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	Cl^-
Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	Fe^{2+}
O_2^0	$\text{O}_2^0 + 4\bar{e} = 2\text{O}^{-II}$	O^{-II}

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций коэффициенты можно подбирать методом **электронного баланса**.

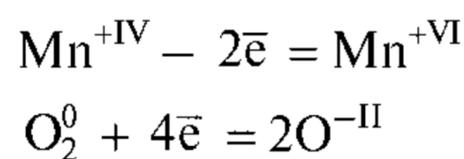
1) Записать формулы реагентов и продуктов и найти элементы, которые понижают/повышают степень окисления.



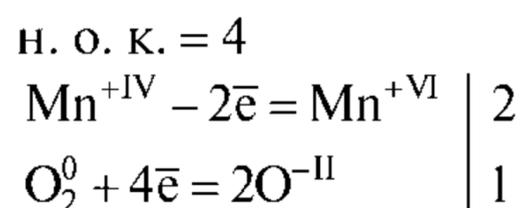
2) При атомах, изменяющих степени окисления, указать римскими цифрами степень окисления.



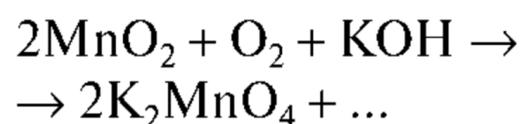
3) Составить уравнения полуреакций восстановления и окисления, соблюдая закон сохранения вещества (число атомов элемента слева и справа от знака равенства равны) и электронейтральность (слева и справа суммарный заряд одинаков).



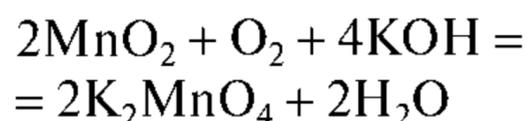
4) В каждой полуреакции найти наименьшее общее кратное (н. о. к.) для числа электронов. Подобрать множители для уравнений полуреакций, чтобы уравнивать суммарное число принятых и отданных электронов.



5) Полученные коэффициенты проставить в схеме реакции.



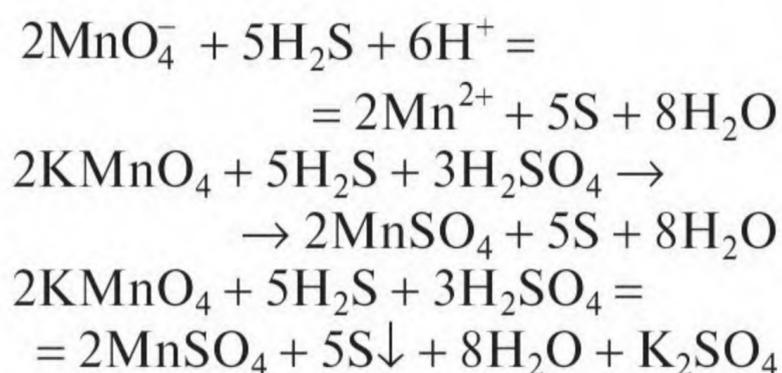
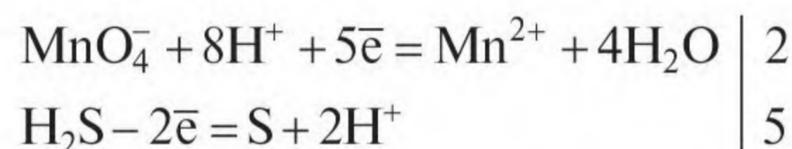
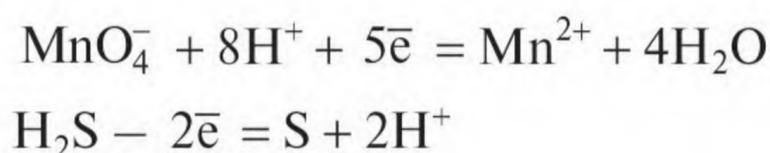
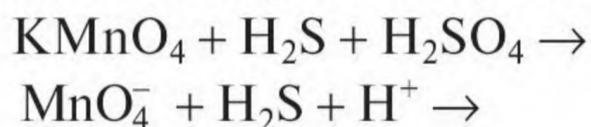
6) Уравнять число остальных атомов, участвующих в реакции, и наконец написать уравнение реакции с подобранными коэффициентами.



Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе, используют метод **электронно-ионных полуреакций**. В уравнениях электронно-ионных полуреакций указывают те частицы, которые образуются в растворе и взаимодействуют друг с другом: сильные электролиты записывают в ионной форме, а газообразные, твердые вещества или слабые электролиты — в молекулярной форме. Поскольку ОВР протекает в водном растворе, в реакции может участвовать вода (слабый электролит) или продукты ее диссоциации (ион оксония — гидратированный протон H_3O^+ и гидроксид-ион OH^-). В уравнениях полуреакций эти частицы помогают соблюсти баланс атомов кислорода и водорода.

Рассмотрим использование этого метода на конкретном примере.

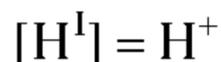
- 1) Записать формулы реагентов.
- 2) Записать ионы окислителя, восстановителя и среды (слабые электролиты, твердые и газообразные вещества — в молекулярной форме).
- 3) Составить электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, соблюдая закон сохранения вещества — число атомов — и электронейтральность — одинаковый заряд слева и справа.
- 4) Подобрать дополнительные множители к полуреакциям так, чтобы уравнивать суммарное число принятых и отданных электронов.
- 5) Составить ионное уравнение реакции.
- 6) Полученные коэффициенты перенести в молекулярное уравнение.
- 7) Подобрать коэффициенты для веществ, отсутствующих в ионном уравнении, и наконец написать уравнение реакции с подобранными коэффициентами.



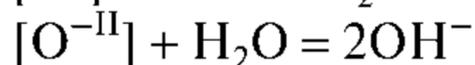
В полуреакциях восстановления атом-окислитель, связанный с атомами кислорода(—II), восстанавливаясь, может терять (частично или полностью) атомы кислорода. При этом кислород $\text{O}^{-\text{II}}$ не изменяет своей степени окисления, а связывается с другим элементом, образуя, например, молекулу воды или гидроксид-ион, в результате чего происходит уменьшение кислотности (или увеличение основности) среды. Во многих полуреакциях окисления атом-восстановитель, окисляясь, может присоединять атом кислорода(—II) из молекул воды или из гидроксид-ионов — происходит увеличение кислотности (или уменьшение основности) среды.

При уравнивании числа атомов водорода и кислорода в уравнениях полуреакций надо иметь в виду, что в разных условиях удобно использовать следующие соотношения:

1) *в кислой среде:*

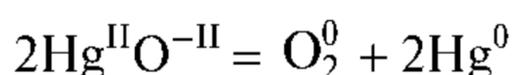


2) *в щелочной среде:*



Различают несколько типов окислительно-восстановительных реакций.

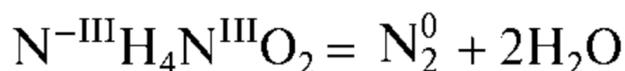
Внутримолекулярные реакции сопровождаются изменением степеней окисления элементов, находящихся в составе одного вещества:



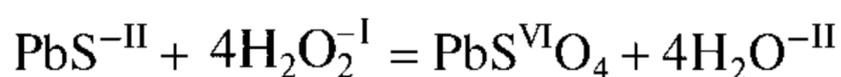
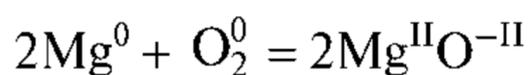
К частным случаям внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций относятся реакции **дисмутации (диспропорционирования)** и **конмутации (сопропорционирования)**. При *диспропорционировании* происходит превращение атомов одного и того же элемента — они переходят из одной степени окисления в две разные степени окисления:



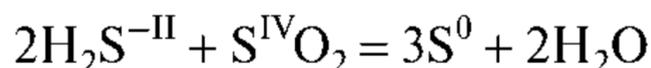
При *сопропорционировании* из атомов одного элемента в двух степенях окисления получаются атомы этого элемента в одной степени окисления:



Межмолекулярные реакции сопровождаются изменением степеней окисления элементов, находящихся в составе разных веществ (или в разных молекулах одного вещества):



В таких реакциях также возможны конмутация:



и дисмутация:

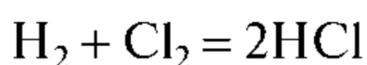


Окислительную или восстановительную способность простых веществ можно оценить исходя из положения элемента в Периодической системе. Известно, что значения электроотрицательности элементов в периодах возрастают слева направо, а в группах — снизу вверх. Такая же закономерность изменения неметаллических свойств элементов — в группах снизу

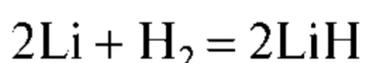
вверх, металлических свойств — в обратном направлении, т. е. сверху вниз (см. приложение).

Простые вещества элементов с высокой электроотрицательностью (атомы которых стремятся полностью или частично принять электроны на валентные подуровни) проявляют окислительные свойства. Простые вещества, состоящие из атомов элемента с низкой электроотрицательностью, относятся к восстановителям, так как их атомы склонны отдавать (полностью или частично) свои валентные электроны. Следовательно, простые вещества наиболее электроотрицательных элементов (фтор, кислород, хлор) проявляют сильно выраженные окислительные свойства, а щелочные и щелочноземельные металлы — ярко выраженные восстановительные свойства.

Простые вещества многих элементов-неметаллов могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от условий проведения реакции и окислительно-восстановительных свойств второго участника ОВР. Так, водород в реакциях с галогенами, кислородом и другими неметаллами выступает в роли восстановителя:



а в реакциях с металлами — в роли окислителя:



Для предсказания окислительно-восстановительных свойств сложных веществ (которое далеко не всегда бывает простым и однозначным) полезно знать степени окисления элементов, входящих в состав соединения.

В случае сложных веществ, имеющих в своем составе атом (неметалл или амфотерный элемент) в высокой степени окисления ($\text{HN}^{+\text{V}}\text{O}_3$, $\text{HCl}^{+\text{V}}\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{S}^{+\text{VI}}\text{O}_4$ (конц.), $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+\text{VI}}\text{O}_7$, $\text{KMn}^{+\text{VII}}\text{O}_4$), можно ожидать проявления окислительных свойств, а в случае соединений, в составе которых имеется элемент в низкой степени окисления ($\text{H}_2\text{S}^{-\text{II}}$, $\text{HCl}^{-\text{I}}$, $\text{HI}^{-\text{I}}$, $\text{N}^{-\text{III}}\text{H}_3$), восстановительных.

Вещества, которые содержат неметалл или амфотерный элемент в высшей степени окисления, способны проявлять только окислительные свойства, например азотная кислота имеет азот (+V), перманганат калия — марганец (+VII).

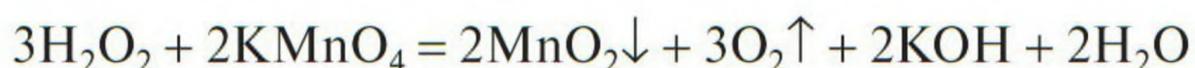
Частицы вещества, содержащего элемент в низшей степени окисления, проявляют только восстановительные свойства, например K_2S , в котором сера находится в низшей степени окисления, или аммиак NH_3 — имеется атом азота (–III).

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от условий проведения реакции и окислительно-восстановительных свойств второго участника реакции. Например, пероксид водорода H_2O_2 , в котором у кислорода степень окисления –I, в реак-

ции с сероводородом — окислитель, восстанавливается до воды H_2O , где CO кислорода —II:



В реакции же с перманганатом калия тот же пероксид водорода H_2O_2 — восстановитель, окисляется до O_2 ($\text{CO} = 0$):



В зависимости от степени окисления элемента, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, все вещества можно разделить на три группы (табл. 2.3).

1) Вещества, проявляющие только окислительные свойства. Они содержат неметалл или амфотерный элемент в высшей степени окисления: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , HNO_3 , PbO_2 .

2) Вещества, проявляющие только восстановительные свойства. Это простые вещества-металлы и соединения, содержащие неметалл или амфотерный элемент в низшей степени окисления: Na , Fe , KI , KBr , Na_2S .

3) Вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства. Это простые вещества элементов с промежуточными значениями электроотрицательности и соединения, содержащие неметалл или амфотерный элемент в промежуточной степени окисления: H_2 , H_2O_2 , SO_2 , KNO_2 .

Окислители, восстановители и вещества с двойственной окислительно-восстановительной природой, встречающиеся на практике наиболее часто, приведены в табл. 2.3.

Часто при рассмотрении свойств вещества его характеризуют как типичный окислитель или типичный восстановитель. К типичным окислителям относят наиболее часто применяемые сильные окислители, причем активный элемент-окислитель в них может быть и в промежуточной степени окисления, как, например, в H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . То же касается и типичных восстановителей, к которым можно отнести не только вещества, содержащие активный элемент-восстановитель в низшей степени окисления (H_2S , NH_3 , металлы и т. д.), но и SO_2 , SO_3^{2-} , N_2H_4 и другие вещества, содержащие активный элемент в промежуточной степени окисления.

Степень окисления элемента в соединении — не всегда главный фактор, определяющий его окислительно-восстановительные свойства; большое значение имеют также наличие у атома неподеленных электронных пар, симметрия молекулы (или сложного иона), гидратация и т. д. Например, в ряду $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}$ степень окисления хлора уменьшается, а окислительные свойства кислот усиливаются.

В окислительно-восстановительных реакциях элементы, как правило, стремятся к той степени окисления, которая характерна для них в природных соединениях; например, O_2 превращается в $\text{O}^{-\text{II}}$ (кислород существует в природе в виде H_2O и других оксидов); H_2S окисляется до серы или суль-

Таблица 2.3

Важнейшие окислители и восстановители

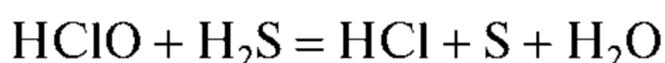
Окислительные свойства (<i>только</i>)	Окислительные и восстановительные свойства	Восстановительные свойства (<i>только</i>)
Дифтор F ₂ Диоксигород O ₂	Диводород H ₂ Дихлор Cl ₂ Дибром Br ₂ Диод I ₂	Металлы
Азотная кислота HNO ₃	Хлорноватистая кислота HClO	Хлорид-ион Cl ⁻
Серная кислота H ₂ SO ₄ (конц.)	Хлорная кислота HClO ₃	Бромид-ион Br ⁻
Перманганат-ион MnO ₄ ⁻	Азотистая кислота HNO ₂ Нитрит-ион NO ₂ ⁻	Иодид-ион I ⁻
Дихромат-ион Cr ₂ O ₇ ²⁻ Хромат-ион CrO ₄ ²⁻	Пероксид водорода H ₂ O ₂	Сульфид-ион S ²⁻
Диоксид свинца PbO ₂	Диоксид марганца MnO ₂	Катион аммония NH ₄ ⁺
Катион оксония H ₃ O ⁺	Моноксид углерода CO	—
Катион серебра(I) Ag ⁺	Диоксид серы SO ₂ Сульфит-ион SO ₃ ²⁻	—

фатов (SO₄²⁻); фосфор — до фосфатов. Таким образом, степень окисления элемента в природных соединениях часто позволяет предсказать окислительно-восстановительные свойства других веществ.

Окислительная активность веществ возрастает в кислой среде, а восстановительная — в щелочной. Кроме того, среда может влиять на формы исходных реагентов, направление окислительно-восстановительной реакции и состав ее продуктов.

Вопросы

2.4. Укажите функции реагентов в следующей реакции:



2.5. Приведите примеры типичных окислителей и восстановителей.

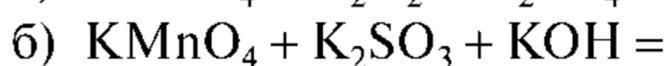
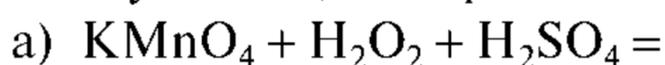
2.6. Определите окислитель и восстановитель в следующих парах реагентов: а) водород и кислород; б) натрий и сера; в) хлор и железо; г) иод и натрий; д) кислород и алюминий; е) водород и фтор; ж) кислород и литий; з) бром и калий; и) сероводород и кислород. Составьте уравнения реакций, протекающих между этими парами веществ, используя метод электронного баланса.

2.7. Используя метод электронного баланса, напишите уравнения: а) термического разложения хлората калия (без катализатора); б) реакции между карбонатом марганца (II) и хлоратом калия.

2.8. Подберите коэффициенты в уравнениях реакций: а) обжига пирита; б) разложения дихромата аммония.

2.9. Подберите коэффициенты в электронно-ионных полуреакциях, соответствующих превращениям: а) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (щелочная среда); б) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (кислая среда); в) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ (нейтральная среда); г) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ (кислая среда); д) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ (щелочная среда).

2.10. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронно-ионного баланса:



2.11. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций разного типа.

2.2. Стехиометрические расчеты в химии

В химических реакциях атомы не исчезают и не возникают; в результате реакции происходит лишь перегруппировка атомов, а число атомов не изменяется. Чтобы провести расчеты, надо расставить стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, действуя по следующему плану.

- 1) Внимательно прочитать условие задачи.
- 2) Выписать из условия задачи все числовые данные, используя общепринятые обозначения и размерности.
- 3) Сформулировать вопрос задачи.
- 4) Составить уравнения реакций (если это необходимо).
- 5) Дополнить условие задачи справочными данными (молярный объем газов, молярные массы веществ, число Авогадро и т. д.).
- 6) Вспомнить формулы, необходимые для расчета.
- 7) Вывести формулу для расчета искомой величины через уже известные.
- 8) Проверить правильность расчетной формулы, подставив в нее размерности.
- 9) Провести расчет и получить численный ответ.

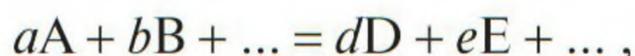
Расчеты по уравнениям реакций возможны, если все реакции протекают «до конца», т. е. до исчерпания по меньшей мере одного из реагентов, и объемы газов приведены к нормальным условиям (н. у.).

2.2.1. Расчеты по уравнениям реакций

При выполнении расчетов по уравнениям реакций следует руководствоваться следующим *правилом*.

Для всех участников реакции отношения количества (n) вещества к стехиометрическому коэффициенту равны между собой.

Запишем уравнение реакции в общем виде:



$$n(A)/a = n(B)/b = \dots = n(D)/d = n(E)/e = \dots$$

Теперь, зная, например, массу m вещества В и его молярную массу M , можно рассчитать количество вещества В:

$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}$$

Концентрацию раствора (массовую долю ω , молярную концентрацию c) можно определить, зная массу раствора $m_{\text{р-ра}}$ или его объем $V_{\text{р-ра}}$:

$$n(B) = \frac{\omega(B)m_{\text{р-ра}}(B)}{M(B)} = \frac{\omega(B)V_{\text{р-ра}}(B)}{\rho_{\text{р-ра}}(B)M(B)} = c(B)V_{\text{р-ра}}(B)$$

В случае газовой смеси должны быть известны объем V и молярный объем V_M (22,4 л/моль при н. у.):

$$n(B) = \frac{V_{\Gamma}(B)}{V_M}$$

Если известны массы (или количества) двух и более вступающих в реакцию веществ, надо определить, какое из веществ взято в избытке, а какое — в недостатке. Для этого необходимо сравнить отношения количеств веществ к соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Так, если $n(A)/a > n(B)/b$ — вещество А в избытке; далее расчет всегда проводят по веществу, находящемуся в недостатке.

Если вещество содержит примеси, для дальнейших расчетов необходимо найти количество чистого вещества. Массовая доля чистого вещества в смеси:

$$\omega(B) = 1 - \omega(\text{примесей})$$

или, если содержание примесей указано в процентах:

$$\omega(B) (\%) = 100 - \omega(\text{примесей}) (\%)$$

Отношение количества продукта к теоретически возможному согласно уравнению реакции называется **практическим выходом продукта** (η):

$$\eta = n(\text{практ.})/n(\text{теор.})$$

При расчете практического выхода отношение количеств веществ можно заменить отношением их масс, а для газов — отношением объемов.

При решении многих задач наряду с уравнением реакции надо использовать и другие данные, например таблицу растворимости.

Иногда по известному количеству (массе, объему) исходного реагента требуется определить численное значение физико-химического параметра для конечного продукта. Для этого можно воспользоваться **законом сохранения вещества**.

Количество атомов одного элемента, входящих в состав как исходного вещества, так и конечного продукта, не изменяется в результате реакции и не зависит от числа и вида промежуточных химических реакций.

Вопросы

2.12. На титрование 20,00 мл раствора сульфита натрия в кислой среде потребовалось 15,03 мл 0,1 М раствора перманганата калия. Определите молярную концентрацию раствора сульфита натрия.

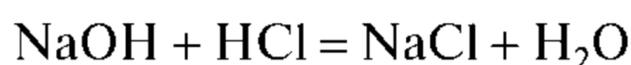
2.13. Составьте уравнение реакции между карбонатом натрия и сульфатом магния в водном растворе. Рассчитайте выход (%) магнийсодержащего продукта, если его масса составила 41 г, а массы реагентов — по 60 г.

2.2.2. Закон эквивалентов. Расчеты

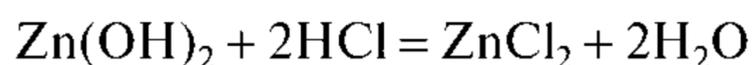
В первой половине XIX в. в химии было введено понятие «эквивалента» и сформулирован **закон эквивалентов** (или *закон эквивалентности*).

Одна весовая часть элемента в соединении может быть заменена строго определенным весовым количеством другого элемента.

Согласно *современным представлениям*, за эквивалент принята реальная или условная частица, которая может присоединять / высвободить катион H^+ в ионообменных реакциях или электрон в окислительно-восстановительных реакциях.



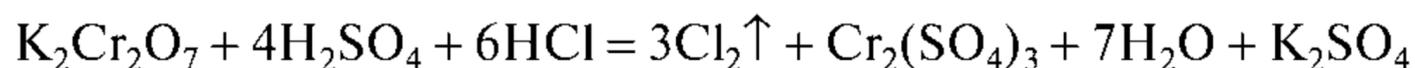
Здесь эквивалент — это реальная частица ион Na^+ .



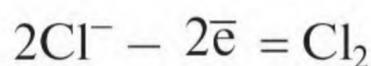
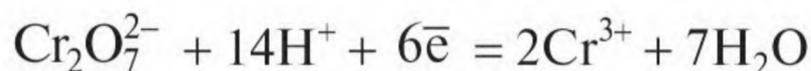
Но $1/2 Zn(OH)_2$ — условная частица.

Таким образом, **эквивалент** — это частица, в z раз меньшая, чем формульная единица участника реакции, где z — **эквивалентное число**, $z \geq 1$.

Для окислительно-восстановительных реакций эквивалентное число рассчитывается как число электронов, принятых или отданных соответствующей формульной единицей в уравнении полуреакции. Так, для реакции



можно записать полуреакции окисления и восстановления и определить эквивалентные числа участников реакции:



$$z(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6, \quad z(\text{Cr}^{3+}) = 3, \quad z(\text{Cl}^-) = 1, \quad z(\text{Cl}_2) = 2$$

Под эквивалентом n_{eq} вещества иногда подразумевают **количество вещества** в молях, эквивалентное 1 моль катионов водорода или 1 моль электронов. Количество вещества n в z раз больше эквивалентного количество вещества n_{eq} :

$$n = z \cdot n_{eq} \text{ (моль)}$$

Эквивалентная масса M_{eq} — это масса одного эквивалента вещества:

$$M_{eq} = M/z \text{ (г/моль)}$$

Отношение эквивалентной массы вещества к молярной массе называется **фактором (коэффициентом) эквивалентности** f_{eq} , который связан с эквивалентным числом z :

$$f_{eq} = 1/z$$

Для газообразных веществ используют также **эквивалентный объем**:

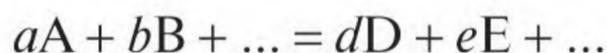
$$V_{eq} = V_M/z \text{ (л/моль)}$$

Для растворов применяют **эквивалентную концентрацию (нормальность, часто обозначают n . или N)**:

$$c_{eq} = z \cdot c \text{ (моль/л)}$$

На основе работ немецкого ученого Рихтера¹ был сформулирован **закон эквивалентов**.

Все вещества реагируют и образуются в эквивалентных отношениях.



$$n_{eq}(A) = n_{eq}(B) = n_{eq}(D) = n_{eq}(E) = \dots$$

Вопросы

2.14. Вычислите эквивалентную массу сероводорода, если он окисляется до серной кислоты.

2.15. При сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Какой металл был взят?

¹ РИХТЕР Иеремия Вениамин (1762–1807) — немецкий химик. В 1792–1794 гг. в работе «Начала стехиометрии, или способ измерения химических элементов» показал, что для того, чтобы образовать соединение, элементы вступают во взаимодействие в строго определенных соотношениях, впоследствии названных эквивалентами. Термин «стехиометрия» введен Рихтером для «измерения соотношений, в которых элементы реагируют друг с другом».

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

3 Энергетика химических реакций

3.1. Основные понятия химической термодинамики

При химических реакциях химическая энергия частично преобразуется в тепловую или, реже, в энергию светового излучения. Реакции, протекающие в двигателях внутреннего сгорания или гальванических элементах, сопровождаются совершением механической или электрической работы. Например, при старте ракеты в ее двигателе происходит горение топлива (реакция окисления), что сопровождается выделением теплоты и образованием газообразных продуктов, при выбросе которых возникает реактивная сила (совершается механическая работа); электрический ток в батарейке карманного фонарика или микрокалькулятора обусловлен протеканием окислительно-восстановительной реакции, всегда сопряженной с работой по перемещению заряда между точками с различным электрическим потенциалом.

Энергетические эффекты химического процесса, т. е. работу и теплоту, легко измерить. Это позволяет количественно охарактеризовать конкретный процесс и участвующие в нем вещества — их термическую устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Химическая термодинамика (от греч. терме — теплота и динамис — сила) изучает переходы энергии из одной формы в другую при химических реакциях. Термодинамические расчеты позволяют установить, может ли происходить процесс самопроизвольно и в каком направлении.

С появлением и развитием энергетического подхода химия превратилась из описательной науки в науку предсказательную, когда речь идет о направлении любых химических реакций, а также о количественной оценке химических свойств веществ. Знание термодинамических закономерностей позволяет избежать проведения химических экспериментов, заранее обреченных на неудачу.

Химическая термодинамика рассматривает суммарные энергетические результаты химического процесса, приводящего к превращению реагентов в продукты, а также состояние химического равновесия в данных условиях (в состоянии равновесия система содержит как исходные вещества, так и продукты реакции).

3.1.1. Материя, вещество, энергия

Материя существует как объективная реальность независимо от человеческого разума. Известно две формы существования материи — **вещество** и **поле**. Дискретные частицы **вещества** (молекулы, атомы, ионы) обладают массой покоя. Вторая форма существования материи — **поле**, которое характеризуется динамической массой и представляет собой материальную среду, связывающую частицы вещества и передающую их взаимодействия с конечной скоростью.

Движение — общее свойство материи; материя существует только в движении. Движение может передаваться от одного тела к другому, от одной частицы к другой. Различают много видов (форм) движения способных к взаимным превращениям: механическое перемещение в пространстве с определенной скоростью, движение в потенциальном поле, химическое взаимодействие (особая форма движения, при котором происходят превращения молекул, атомов, ионов и электронов), внутриатомные и внутриядерные процессы. Количественной характеристикой движения служит **энергия** (*от греч.* действие, мощь) — физический параметр материи, мера перехода одной формы движения материи в другую.

Полная энергия любого тела равна сумме кинетической и потенциальной энергии этого тела и его внутренней энергии. Химическая реакция проводится, как правило, в неподвижной аппаратуре и в неизменном гравитационном поле Земли, поэтому изменение кинетической и потенциальной энергии реакционной массы (или реакционного аппарата в целом) можно не учитывать. При протекании химической реакции происходит прежде всего изменение внутренней энергии.

Вторая характеристика материи и ее движения — масса. **Массой** называется мера инертности вещества, которая отражает способность тела сохранять относительный покой или однажды начатое движение. Эквивалентность массы и энергии выражает *уравнение Эйнштейна*¹:

$$E = mc^2$$

где квадрат скорости света (c^2) — это коэффициент пропорциональности между массой тела m и его энергией E . Из уравнения Эйнштейна следует, например, что 1 мг любого вещества соответствует запас энергии $\sim 90 \cdot 10^6$ кДж. В химических реакциях изменение энергии редко превышает несколько тысяч килоджоулей, поэтому изменение массы в результате реакции не улавливается даже самыми точными аналитическими весами, т. е. закон сохранения массы не нарушается.

¹ ЭЙНШТЕЙН Альберт (1879–1955) — физик-теоретик (работал в Германии, Швейцарии и США). Один из основателей современной теоретической физики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1921), общественный деятель-гуманист.

Вопросы

- 3.1. Указывает ли эквивалентность массы и энергии на возможность их взаимного превращения?
- 3.2. В каких агрегатных состояниях может находиться вещество?
- 3.3. Существуют ли чистые индивидуальные вещества?

3.1.2. Система, внешняя среда, фаза

Термодинамическая **система** — это выбранная тем или иным способом часть пространства, содержащая одно или несколько веществ и отделенная границами системы (реальными или воображаемыми) от **внешней среды** (весь остальной мир).

Между отдельными частями системы возможно химическое взаимодействие или перераспределение массы и энергии. Кроме того, в общем случае система может обмениваться с внешней средой веществом и энергией через реальную или воображаемую поверхность, образующую границы системы.

В *химической термодинамике* системой чаще всего удобно считать совокупность взаимодействующих веществ, а границей системы — внутреннюю поверхность реакционного сосуда (пробирки, колбы, химического реактора). Иногда оказывается проще включить в рассматриваемую систему реакционный сосуд; в этом случае границами системы становится внешняя поверхность сосуда. В качестве системы может быть выбран также некоторый объем внутри реактора, ограниченный лишь воображаемой поверхностью.

Часть объема системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, называется **фазой**. Внутри фазы свойства изменяются непрерывно, а на поверхности раздела между фазами — скачкообразно.

По числу фаз системы делят на **гомогенные** и **гетерогенные**.

Гомогенной называется *однофазная система*. В зависимости от агрегатного состояния гомогенная система может содержать либо твердую, либо жидкую, либо газообразную фазу. Отличительная особенность гомогенных систем состоит в том, что реакции начинаются и протекают сразу во всем объеме системы.

Гетерогенной называется *многофазная система*, в которой фазы отделены друг от друга поверхностями раздела. Примеры гетерогенных систем весьма разнообразны. Такие системы могут содержать несколько твердых веществ, различных по составу (железо + сера) или структуре (графит + алмаз), несколько несмешивающихся жидкостей (ртуть + вода) или одновременно твердые и жидкие фазы в различных сочетаниях друг с другом и с газообразной фазой (графит + алмаз + кислород). Систе-

ма, содержащая одно вещество, но в различных агрегатных состояниях (вода + лёд), также гетерогенная. Особенность гетерогенных систем заключается в том, что реакции начинаются и протекают на границе раздела фаз.

Вопросы

3.4. С позиций статики или динамики надо рассматривать термодинамическую систему?

3.5. Можно ли считать системой Вселенную?

3.6. Каким образом система может взаимодействовать с окружающей средой?

3.1.3. Внутренняя энергия, теплота и работа

Внутренняя энергия (U) — это часть полной энергии тела (системы), не включающая кинетическую и потенциальную энергию этого тела как макроскопического объекта.

Можно выделить четыре составляющие внутренней энергии, характеризующие определенный вид движения в системе:

1) кинетическая энергия E_k поступательного, вращательного, колебательного частиц движения

2) потенциальная энергия $E_{\text{п}}$ взаимодействия химических частиц, которая зависит от сил притяжения (сцепления) и отталкивания

3) химическая энергия E_x , определяемая движением и локализацией валентных электронов при образовании химических связей

4) атомная энергия $E_{\text{ат}}$, определяемая взаимодействием электронов в атоме и нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре.

Итак, внутренняя энергия U определяется суммой энергий:

$$U = E_k + E_{\text{п}} + E_x + E_{\text{ат}}$$

Вклад этих слагаемых во внутреннюю энергию неравноценен. Так, образование атомных ядер из нуклонов сопровождается выделением огромного количества энергии, на 8–10 порядков превышающего энергию образования молекул из атомов (вследствие чего ядра атомов очень устойчивы и при химических реакциях остаются неизменными). Энергия образования атомов из ядер и электронов намного меньше, но также весьма велика по сравнению с энергией химических связей. Величины E_k и $E_{\text{п}}$, напротив, существенно меньше химической составляющей E_x ; чаще всего величины E_k и $E_{\text{п}}$ сопоставимы. В идеальных газах, по определению, $E_{\text{п}} = 0$; в ионных кристаллах, напротив, потенциальная энергия межйонного электростатического взаимодействия очень велика.

Однозначно определены лишь изменения внутренней энергии при переходе системы из одного состояния (1) в другое (2):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Это означает, что говорить об абсолютном значении внутренней энергии не имеет смысла. Для химической реакции рассматривается изменение внутренней энергии при переходе от реагентов (т. е. из начального состояния 1) к продуктам, (в конечное состояние 2) (рис. 3.1).

В химических реакциях ядра не претерпевают изменений (количество атомов каждого вида в системе неизменно). Поэтому атомная составляющая внутренней энергии $E_{ат}$ постоянна, в результате реакции изменяются лишь кинетическая, потенциальная и химическая энергия.

$$U_2 - U_1 = \Delta E_k + \Delta E_{п} + \Delta E_x$$

Эта формула дает нам понимание причин изменения внутренней энергии при химической реакции на молекулярном уровне, но она непригодна для экспериментального определения изменения внутренней энергии, так как физическими методами невозможно определить значения ΔE_k , $\Delta E_{п}$ и ΔE_x по отдельности. О суммарном изменении внутренней энергии системы можно судить только по внешним проявлениям энергообмена системы с внешней средой — выделение или поглощение **теплоты** (Q) и совершение **работы** (W); эти энергетические эффекты можно непосредственно измерить.

Теплота — это передача энергии от структурных частиц системы (молекул, атомов, ионов) к частицам внешней среды (или наоборот) в виде *хаотических* поступательных, колебательных и вращательных движений (теплового движения). Для макроскопической системы следует говорить о **теплопередаче** — передаче теплоты от системы к среде или обратно. Теплопередача осуществляется посредством теплопроводности, излучения или конвекции.

Работа — эта передача энергии от структурных частиц системы к частицам внешней среды (или наоборот) в виде *упорядоченного* движения, например движения электронов во внешней цепи при протекании реакции в гальваническом элементе или движения груза на поршне при расширении газа.

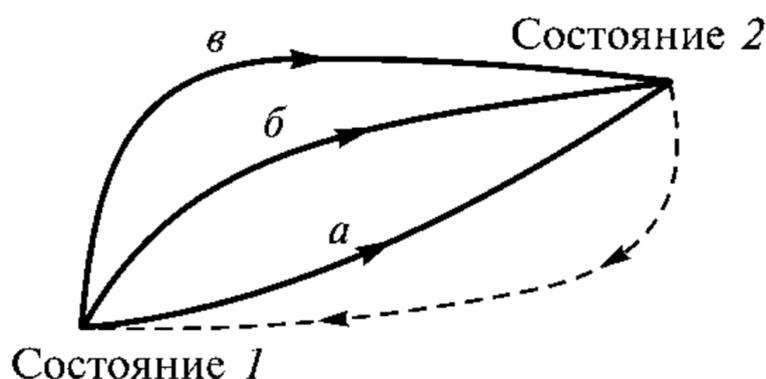


Рис. 3.1. Круговой термодинамический процесс (буквами *a*, *б*, *в* обозначены разные пути перехода из состояния 1 в состояние 2, пунктирная линия — обратный путь)

Если система не совершает работы, вся подведенная к ней теплота Q расходуется на увеличение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q$$

Если же теплота передается от системы во внешнюю среду, внутренняя энергия уменьшается. Положительной в термодинамике считается теплота, подведенная к системе. Поэтому для экзотермических реакций (когда тепло выделяется) $Q < 0$, а для эндотермических (требуется подведение тепла) $Q > 0$.

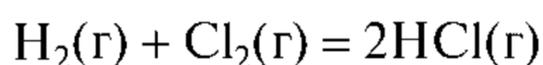
В отсутствие теплообмена вся совершаемая над системой работа затрачивается на повышение внутренней энергии. Считая работу, совершаемую системой над внешней средой, положительной, а работу, совершаемой средой над системой, отрицательной, получим

$$\Delta U = -W$$

В общем случае для расчета ΔU необходимо измерить обе величины — теплоту Q и работу W .

Таким образом, теплоту и работу надо рассматривать как формы энергии (способы ее передачи): система может обмениваться энергией с внешней средой или в форме теплоты, или в форме работы (механической работы или работы по перемещению электрического заряда). Одно и то же изменение внутренней энергии ΔU может быть достигнуто либо подведением к системе теплоты, либо совершением над системой работы. Определить теплоту и работу можно, лишь изучая процесс передачи энергии, энергетические эффекты, но при этом нельзя считать, что некоторая часть энергии запасена телом (системой) в виде теплоты, а остальная энергия пошла на совершение работы.

Теплопередача между двумя телами возможна только при наличии между ними разности температур. При протекании экзотермических реакций, например



происходит образование прочных химических связей Н—Сl ($\Delta E_x < 0$) и уменьшение внутренней энергии, что сопровождается увеличением кинетической энергии E_k ($\Delta E_k > 0$) системы, т. е. повышением температуры; между системой и средой возникает разность температур, и начинается процесс передачи теплоты от системы во внешнюю среду.

Прибор для измерения количества теплоты, переданной системой во внешнюю среду, называется **калориметром**. В простейшем калориметре измеряется изменение температуры калориметрической жидкости, например воды, окружающей реакционный сосуд (например, ампулу), в котором протекает реакция. При этом в калориметре

$$Q = mc_m \Delta T$$

где m — масса калориметрической жидкости, c_m — удельная теплоемкость этой жидкости, ΔT — изменение температуры. Как уже было сказано выше, в термодинамике теплота, подведенная к системе, считается положительной и поэтому для экзотермических реакций $Q < 0$, а для эндотермических $Q > 0$.

Обычно химическая реакция сопровождается только механической работой расширения (сжатия), связанной с изменением объема; в реакциях с участием газов расширение может быть весьма значительным. Если же реакция протекает без участия газов, изменение объема невелико и работа расширения настолько мала, что ее можно не учитывать.

Работу расширения (сжатия) при постоянном внешнем давлении окружающей среды ($p = \text{const}$) рассчитывают по уравнению

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

где V_2 и V_1 — объемы системы по окончании и в начале реакции соответственно.

При окислительно-восстановительной реакции, протекающей в специальном устройстве — гальваническом элементе, обеспечивающем пространственное разделение полуреакций совершается электрическая работа $W_{\text{э}}$, обусловленная направленным движением электронов во внешней цепи:

$$W_{\text{э}} = nF\Delta\phi$$

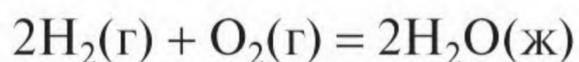
где n — количество электронов (в моль), переходящих от восстановителя к окислителю; F — постоянная Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль), соответствующая количеству электричества, необходимому для переноса 1 моль электронов; $\Delta\phi$ — электродвижущая сила (э. д. с.) гальванического элемента, на электродах которого протекают полуреакции. Электрическая работа, совершаемая системой, всегда считается положительной.

Вопросы

3.7. Как рассчитать работу расширения (сжатия), если известна зависимость давления от объема?

3.8. Почему работа зависит от пути процесса?

3.9. Какой знак имеют механическая и электрическая работа гальванического элемента, в котором идет следующая реакция?



3.1.4. Виды термодинамических систем

Системы делят на **изолированные, закрытые и открытые**.

Масса и энергия **изолированной** системы неизменны, т. е. передача вещества и теплоты через границы такой системы невозможна. Абсолютно

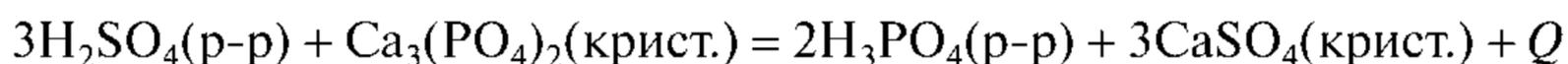
изолированных систем не существует. В первом приближении изолированной системой можно считать запаянную ампулу с веществом, имеющую идеальную теплоизоляцию. Энергообмен изолированной системы в любом виде отсутствует:

$$Q = 0 \quad \text{и} \quad W = 0$$

и ее внутренняя энергия постоянна:

$$\Delta U = 0$$

Закрытой (или **замкнутой**) называют систему, масса которой постоянна, а энергия может изменяться. Внешние границы (оболочка) закрытой системы препятствуют переносу вещества, но не исключают процессов теплопередачи и совершению работы. Закрытые системы широко распространены в химической практике. Примером может служить реактор, в котором взаимодействием ортофосфата кальция с серной кислотой получают ортофосфорную кислоту:



В реакторе, стенки которого и есть границы системы, масса веществ не изменяется, однако внутренняя энергия системы изменяется из-за теплопередачи. Совершаемая над системой механическая работа, например перемешивание для ускорения процесса, полностью переходит в теплоту, которую не следует включать в теплоту реакции.

Одна из разновидностей закрытой системы — **адиабатическая** система, изменение внутренней энергии которой возможно только при совершении системой работы. Теплопередача в этой системе полностью исключена:

$$Q = 0$$

Открытые системы способны изменять как массу, так и энергию. Это распространенный тип систем; примером может служить пробирка с карбонатом кальция, нагреваемая пламенем газовой горелки, в которой протекает реакция:



Через границу системы идет теплопередача (нагревание пробирки), а газообразное вещество (CO_2) удаляется в отверстие пробирки, совершая работу расширения.

Вопросы

3.10. К каким системам относятся: а) лёд в термосе; б) горячая вода в грелке; в) непрерывно работающая колонна синтеза аммиака?

3.11. Какой знак имеет изменение внутренней энергии закрытой системы, в которой происходит таяние льда? Как изменяются при этом кинетическая и потенциальная составляющие внутренней энергии?

3.2. Первый закон термодинамики

3.2.1. Изменение внутренней энергии

Закон сохранения и движения (превращения) материи впервые был сформулирован в 1748 г. Ломоносовым. Он понимал, что теплота напрямую связана с движением молекул вещества. Идеи Ломоносова получили подтверждение в работах Мейера¹, Гельмгольца² и Джоуля³, которые экспериментально установили, что теплота и работа превращаются друг в друга только в эквивалентных количествах и, следовательно, измеряются в одних единицах (ранее теплоту измеряли только в калориях, а работу — в килограмм-метрах).

Выше были рассмотрены частные случаи закона сохранения энергии (первого закона термодинамики): при $Q = 0$ и $W = 0$.

В общем случае **первый закон термодинамики** формулируется следующим образом: изменение внутренней энергии закрытой системы равно количеству полученной системой теплоты за вычетом совершенной ею работы:

$$\Delta U = Q - W$$

Величина W — это сумма всех работ, совершаемых системой, чаще это работа расширения:

$$W = p\Delta V \text{ (при постоянном давлении)}$$

или электрическая работа:

$$W_{\text{э}} = nF\Delta\varphi$$

По физическому смыслу ΔU и Q (а также ΔU и W) абсолютно различаются. Рассмотрим некий круговой процесс, в ходе которого система возвращается в исходное состояние 1 (рис. 3.1). Для такого процесса

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

Отсюда $Q = W$, т. е. в круговом процессе изменение внутренней энергии равно нулю, а вся совершаемая над системой работа — это подводимая извне и отведенная во внешнюю среду теплота.

Для любого способа (пути) перехода из состояния 1 в состояние 2 (линии a , b , v на рис. 3.1) изменение внутренней энергии равно измене-

¹ МЕЙЕР Юлиус (1814–1878) — немецкий химик (врач по образованию). В начале 40-х гг. XIX в. сформулировал закон сохранения энергии.

² ГЕЛЬМГОЛЬЦ Герман Людвиг Фердинанд (1821–1894) — немецкий естествоиспытатель. Сыграл большую роль в обосновании закона сохранения и превращения энергии.

³ ДЖОУЛЬ Джеймс (1818–1889) — английский физик. Независимо от других ученых обосновал закон сохранения энергии; сформулировал закон выделения теплоты в проводнике при прохождении через него электрического тока.

нию внутренней энергии для перехода из 2 в 1, но с обратным знаком, $\Delta U_1 = -\Delta U_2$. Поэтому при всех трех способах (*a*, *b*, *v*) перехода из 1 в 2 изменение внутренней энергии одинаково, и оно определяется только начальным и конечным состояниями системы, т. е. не зависит от пути (способа) перехода из одного состояния в другое. Поэтому говорят, что U — **функция состояния**. Таким образом, первый закон термодинамики вводит и объясняет новую, ранее неизвестную функцию состояния — внутреннюю энергию U системы.

Теплота и работа для каждого из трех путей перехода различны, хотя для всех переходов разность $Q - W$ постоянна. Так, для путей *a* и *b*:

$$Q_a - W_a = Q_b - W_b = \Delta U$$

но $Q_a \neq Q_b$ и $W_a \neq W_b$

Таким образом, *теплота и работа зависят от пути процесса*; они не функции состояния системы. Следовательно, для кругового процесса $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ теплота и работа не равны нулю.

Состояние системы можно определить, если измерить все ее свойства. Таких свойств бесконечно много, но состояние системы однозначно задается лишь несколькими — **параметрами состояния системы**. Все остальные свойства являются функциями этих параметров состояния, или просто функциями состояния.

Итак, в термодинамике под **функцией состояния** понимают функцию нескольких независимых параметров, которые однозначно определяют состояние термодинамической системы. Термодинамическая функция состояния зависит только от состояния термодинамической системы и не зависит от того, каким путем система пришла в это состояние.

Экстенсивные параметры системы (например, объем и масса) зависят от количества вещества. **Интенсивные параметры** (давление, температура, плотность, концентрация) от количества вещества не зависят.

Число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, зависит от вида системы. В простейшем случае закрытой системы, содержащей частицы только одного компонента, таких параметров два. Выбрать их можно по-разному. Например, для порции какого-либо газа (содержащей 1 моль частиц) в качестве параметров можно выбрать температуру T и давление p , или T и V (объем), или p и V . Если выбраны T и p , объем системы оказывается функцией этих двух переменных, что отражается записью $V(T, p)$; если же выбраны T и V , то $p(T, V)$. Если количество газа n может изменяться (открытая система), число параметров увеличивается до трех (например, T, p, n). Состояние системы, в которой протекает химическая реакция, обычно определяют параметрами p, T (или T, V) и количеством каждого из содержащегося в системе веществ. В ходе реакции количества участвующих в ней веществ меняются, что и определяет изменение внутренней энергии системы.

Если $T = \text{const}$, процесс называют *изотермическим*; при *изобарическом* процессе $p = \text{const}$, а при *изохорическом* — $V = \text{const}$. Если в ходе процесса не происходит поглощения или выделения теплоты ($\Delta U = 0$), он называется адиабатическим.

Вопросы

3.12. Почему в математической записи первого закона термодинамики перед символами теплоты и работы отсутствует буква Δ ?

3.13. Как выглядит математическая запись первого закона термодинамики для (а) изолированной системы; (б) закрытой системы, не совершающей никакой работы; (в) закрытой системы с идеальной теплоизоляцией (адиабатической)?

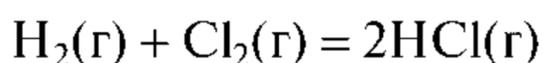
3.2.2. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

Количество теплоты, выделившейся или поглощенной в конкретной химической реакции, называют **тепловым эффектом** (Q).

Согласно первому закону термодинамики, при поддержании постоянного объема системы работа расширения (сжатия) равна нулю. В отсутствие других видов работы тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_V$$

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза хлороводорода:



Эта реакция протекает без изменения объема (суммарный объем реагентов равен объему продукта), поэтому тепловой эффект реакции определяется только изменением внутренней энергии системы:

$$\Delta U = Q_V = -185 \text{ кДж}$$

Таким образом, реакция синтеза хлороводорода — экзотермический процесс и сопровождается уменьшением внутренней энергии системы на 185 кДж (при образовании 2 моль хлороводорода).

При поддержании постоянного давления тепловой эффект равен сумме изменения внутренней энергии и работы расширения (других видов работы не совершается):

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Для перехода такой системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 можно записать

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Произведение давления и объема — это функция состояния, изменение которой не зависит от пути перехода. Поэтому сумма $U + pV$ также функция состояния системы. Эту функцию состояния обозначают символом H и называют **энтальпией** (от *греч.* «внутри» и «нагревать»):

$$H = U + pV$$

С учетом этого обозначения приведенные выше выражения выглядят так:

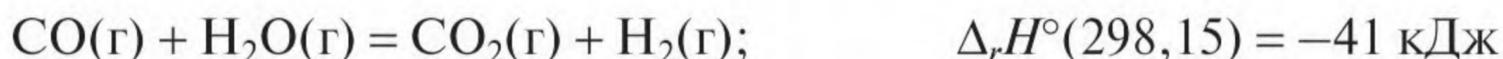
$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta_r H$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta_r H$$

Таким образом, тепловой эффект реакции, проведенной при постоянном давлении, равен изменению функции состояния системы энтальпии.

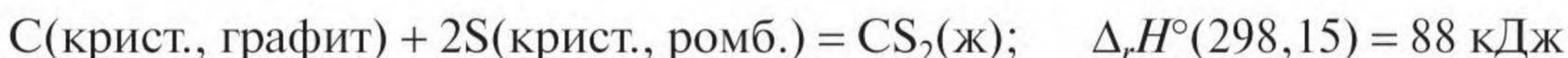
Уравнения реакций, в которых указано изменение энтальпии (энтальпии реакции $\Delta_r H$) и агрегатного состояния участников реакции, называются **термохимическими**. Поскольку энтальпия зависит от термодинамических параметров системы, обычно приводят **стандартное значение** энтальпии реакции при **стандартных условиях** (ст. у.): температуры реагентов и продуктов равны, давление каждого газообразного участника реакции постоянно и равно 1 атм (101,325 кПа) или же внешнее атмосферное давление постоянно и равно 1 атм (если все участники реакции находятся в твердом или жидком состоянии).

Температуру (чаще всего 298,15 К), при которой определена стандартная энтальпия реакции, указывают в скобках: $\Delta_r H^\circ(298,15)$ или, упрощая, $\Delta H^\circ(298)$. Запишем, например, следующее термохимическое уравнение:



Это уравнение показывает, что при поддержании давления каждого участника 1 атм (и общего давления в системе 4 атм) при температуре 298,15 К выделяется теплота 41 кДж/моль (на 1 моль водорода или диоксида углерода).

Запишем термохимическое уравнение реакции синтеза сероуглерода:



Итак, при поддержании в системе постоянного давления 1 атм и температуры 298,15 К образование 1 моль жидкого сероуглерода из 1 моль углерода (графита) и 2 моль серы (ромбической) сопровождается эндотермическим эффектом, равным 88 кДж.

Реакции протекают в разных условиях. Поэтому величины энтальпий реакций, определенные для нестандартных условий (например, в ходе реакции изменяется температура или давление), всегда надо пересчитывать (приводить) на стандартные условия.

Для различных реакций $\Delta H^\circ(298,15)$ попадают в широкий интервал от ± 40 до ± 5000 кДж. Как уже отмечалось, тепловые эффекты реакций измеряют с помощью специальных приборов, называемых калориметрами (от устаревшей единицы энергии калории).

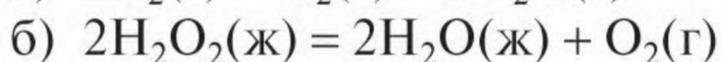
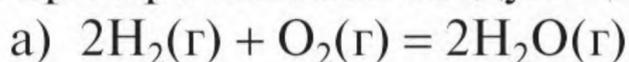
Вопросы

3.14. Каков знак изменения энтальпии реакции



если в ходе реакции внутренняя энергия увеличивается? Эта реакция относится к экзо- или эндотермическим?

3.15. В системе поддерживается постоянная температура 298,15 К и постоянное общее давления 1 атм. Соответствует ли это стандартным условиям при протекании следующих реакций?



3.2.3. Энтальпия образования вещества

Изменение энтальпии характеризует энергетику не только реакции, но и продуктов этой реакции. Так, энтальпия реакции синтеза сероуглерода 88 кДж/моль — этот процесс сопровождается поглощением теплоты и увеличением внутренней энергии системы; как эндотермическое соединение сероуглерод неустойчив.

Поскольку одно и то же соединение можно получить различными способами, для однозначной характеристики его термодинамических свойств договорились рассматривать только реакцию его получения из простых веществ в **термодинамически устойчивых (стандартных) состояниях**.

Термодинамически устойчивое состояние (стандартное состояние) простого вещества, существующего при $T = 298,15$ К в твердом виде, — кристалл этого чистого вещества под давлением 1 атм (101,325 кПа). Если простое вещество имеет несколько аллотропных модификаций, термодинамически стабильным состоянием считают его наиболее устойчивую форму при 298,15 К. Так, термодинамически устойчивое состояние углерода — графит, а серы — ее ромбическая модификация. Исключение — фосфор. Условно считают, что термодинамически устойчивое состояние этого вещества — белый фосфор, хотя красный фосфор при 298,15 К более устойчив.

Если простое вещество при температуре 298,15 К — жидкость, например, ртуть, термодинамически устойчивым состоянием считают это чистое вещество в виде жидкости под давлением 1 атм.

Если простое вещество при 298,15 К — газ, например, O_2 , H_2 или He, термодинамически устойчивое состояние этого газа соответствует собственному давлению 1 атм.

Стандартную энтальпию образования вещества $\Delta_f H^\circ(298,15)$ рассчитывают как стандартную энтальпию реакции, в которой это вещество образуется из простых веществ в термодинамически устойчивом состоянии.

Следуя этому определению, можно утверждать, что *стандартная энтальпия простого вещества* (в термодинамически устойчивом состоянии) *равна нулю*. Это отправная (*реперная*) точка для термодинамических расчетов, позволяющая рассчитать энтальпию образования сложных веществ, а также простых веществ, находящихся в состоянии, отличном от термодинамически устойчивого:



Стандартная энтальпия сложного вещества зависит от его агрегатного состояния, например:



Для газообразного аммиака $\Delta_f H^\circ(298,15) = -92 : 2 = -46 \text{ кДж/моль}$.

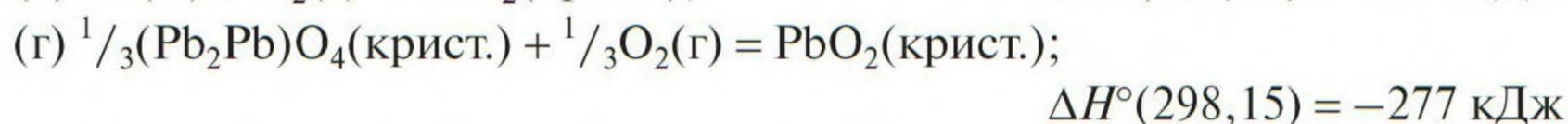
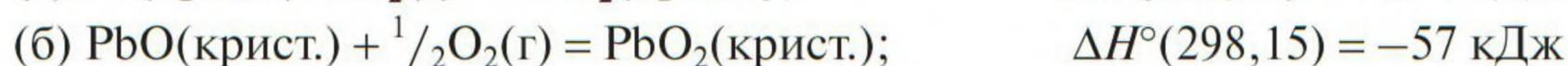
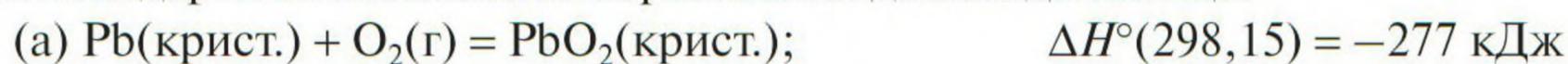
Для жидкого аммиака $\Delta_f H^\circ(298,15) = -140 : 2 = -70 \text{ кДж/моль}$.

Стандартные энтальпии образования веществ (см. приложение) приводят с обязательным указанием их агрегатных состояний (и полиморфных модификаций¹, если они существуют).

Большие отрицательные значения энтальпий образования соединений говорят об их значительной устойчивости (с трудом разлагаются на простые вещества), а положительные значения — о нестабильности.

Вопросы

3.16. Выберите реакцию, стандартную энтальпию которой можно считать стандартной энтальпией образования диоксида свинца.



3.17. Определите, стандартная энтальпия какой реакции является стандартной энтальпией образования газообразного иодоводорода:



3.18. Чему равна стандартная энтальпия образования: а) $\text{O}_2(\text{г})$, б) $\text{H}_2(\text{г})$, в) $\text{I}_2(\text{крист.})$?

3.19. Можно ли считать стандартную энтальпию испарения ртути стандартной энтальпией образования ртути в газообразном состоянии?

¹ Полиморфные модификации вещества имеют различные кристаллические структуры.

3.20. Оцените относительную устойчивость соединений по значениям стандартных энтальпий их образования.

(а) $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{NO}(\text{г});$	$\Delta H^\circ(298,15) = 90 \text{ кДж}$
(б) $\text{Se}(\text{крист.}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{Se}(\text{г});$	$\Delta H^\circ(298,15) = 86 \text{ кДж}$
(в) $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{г}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{г}) = \text{NH}_3(\text{г});$	$\Delta H^\circ(298,15) = -46 \text{ кДж}$
(г) $\text{S}(\text{крист., ромб.}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г});$	$\Delta H^\circ(298,15) = -297 \text{ кДж}$
(д) $\text{K}(\text{крист.}) + \text{Mn}(\text{крист.}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{KMnO}_4(\text{крист.});$	$\Delta H^\circ(298,15) = -813 \text{ кДж}$
(е) $\text{Pb}(\text{крист.}) + \text{S}(\text{крист., ромб.}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{PbSO}_4(\text{крист.});$	$\Delta H^\circ(298,15) = -908 \text{ кДж}$

3.2.4. Закон Гесса и его следствия

В 1836 г. русский химик Гесс¹ на основе полученных экспериментальных данных сформулировал закон, названный впоследствии его именем.

Закон Гесса

Тепловой эффект реакции, протекающей при p , $T = \text{const}$ или V , $T = \text{const}$, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода.

Измеряя тепловые эффекты реакций при T , $V = \text{const}$, Гесс определял изменение внутренней энергии $Q_V = \Delta U$ (функция состояния системы, не зависит от способа осуществления процесса). При p , $T = \text{const}$ измеряется энтальпия реакции $Q_p = \Delta_r H$, также не зависящая от пути процесса. Таким образом, закон Гесса подтверждает, что внутренняя энергия и энтальпия — функции состояния системы.

Большое практическое значение имеют **следствия из закона Гесса**.

1. Энтальпия реакции не зависит от числа промежуточных стадий. Так, для схемы, изображенной на рис. 3.2, переход исходного реагента АВ в продукт АС может быть осуществлен в одну, две или три стадии. Для любого пути суммарная энтальпия не зависит от числа промежуточных стадий:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_4 + \Delta H_6 + \Delta H_3$$

2. Энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной реакции, взятой с противоположным знаком. Так, для реакции разложения карбоната кальция



стандартная энтальпия положительная, $\Delta H^\circ(298,15) = 177 \text{ кДж}$, а для обратной реакции — взаимодействия оксида кальция с диоксидом углерода — стандартная энтальпия отрицательная, $\Delta H^\circ(298,15) = -177 \text{ кДж}$.

¹ ГЕСС Герман Иванович (1802–1850) — русский химик и минералог. Главные труды посвящены термохимии. Участвовал в создании русской номенклатуры химических соединений; активно изучал каталитические свойства платины Pt.

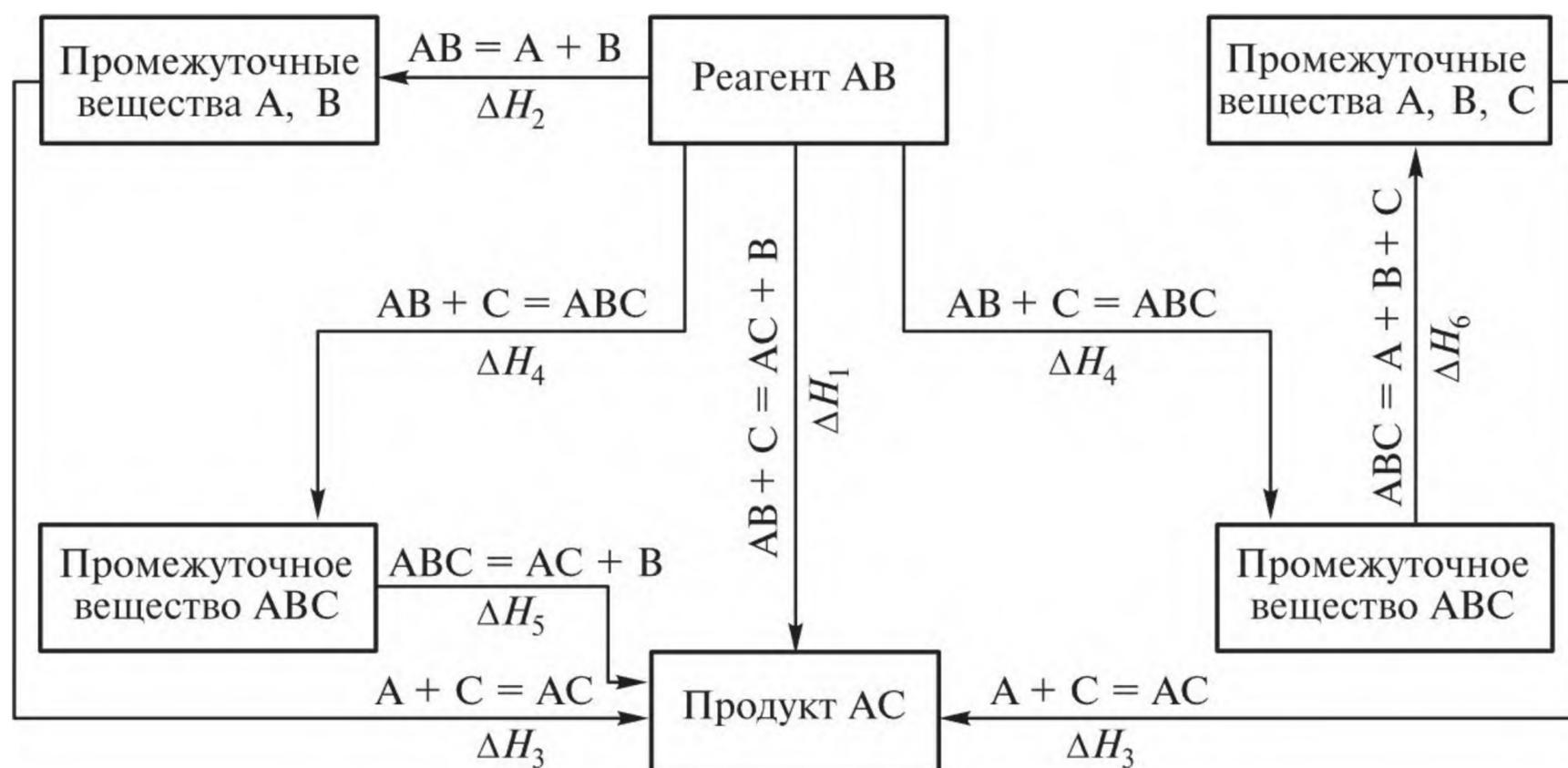


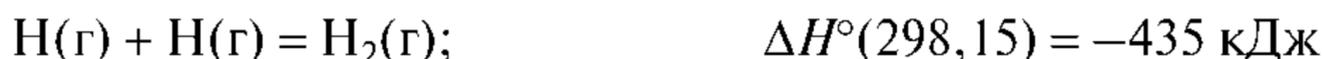
Рис. 3.2. Схема, иллюстрирующая закон Гесса

3. Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

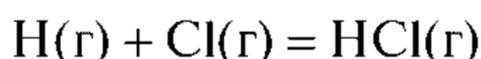
$$\Delta H^\circ(298,15) = \sum \nu \Delta_f H^\circ(298,15, \text{прод.}) - \sum \nu \Delta_f H^\circ(298,15, \text{реаг.})$$

Закон Гесса можно использовать для расчета **энтальпии связи** (образования химической связи), которая равна энтальпии реакции образования соответствующего газообразного вещества из одноатомных газов.

В молекуле водорода энтальпия связи численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы H_2 из атомов H :

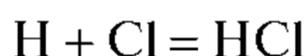


Энтальпию образования связи $\text{H}-\text{Cl}$ можно узнать, определив энтальпию реакции

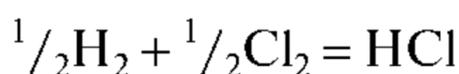


Для этого рассмотрим два способа синтеза газообразного хлороводорода.

1) Прямой — из атомов (энтальпию этой реакции необходимо найти):



2) Трехстадийный — получение молекулярных водорода и хлора (в количестве по 0,5 моль) с их последующим объединением в конечный продукт:



$$\Delta H^\circ(298,15, \text{HCl}) = -92 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ(298,15, \text{H—H}) = -435 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^\circ(298,15, \text{Cl—Cl}) = -243 \text{ кДж.}$$

Согласно закону Гесса:

$$\Delta H^\circ(298,15, \text{H—Cl}) = 0,5(\Delta H^\circ(298,15, \text{H—H}) + \Delta H^\circ(298,15, \text{Cl—Cl})) + \Delta_f H^\circ(298,15, \text{HCl}) = 0,5 \cdot (-435 - 243) - 92 = -431 \text{ кДж}$$

Согласно второму следствию из закона Гесса, **энтальпия диссоциации** двухатомной молекулы равна энтальпии связи, взятой с противоположным знаком:



Энтальпию образования связи и энтальпию разрыва связи называют также **энергией связи (энергией диссоциации)**, что не совсем точно, так как энтальпия включает не только внутреннюю энергию, но и работу, совершаемую системой:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Однако вклад $p\Delta V$ — постоянная пренебрежимо малая величина¹, поэтому изменение энтальпии достаточно хорошо характеризует изменение внутренней энергии при образовании (разрыва) связи.

Взаимосвязь энтальпии образования вещества, энтальпии связи и энтальпии диссоциации можно показать с помощью **энтальпийной диаграммы** (рис. 3.3).

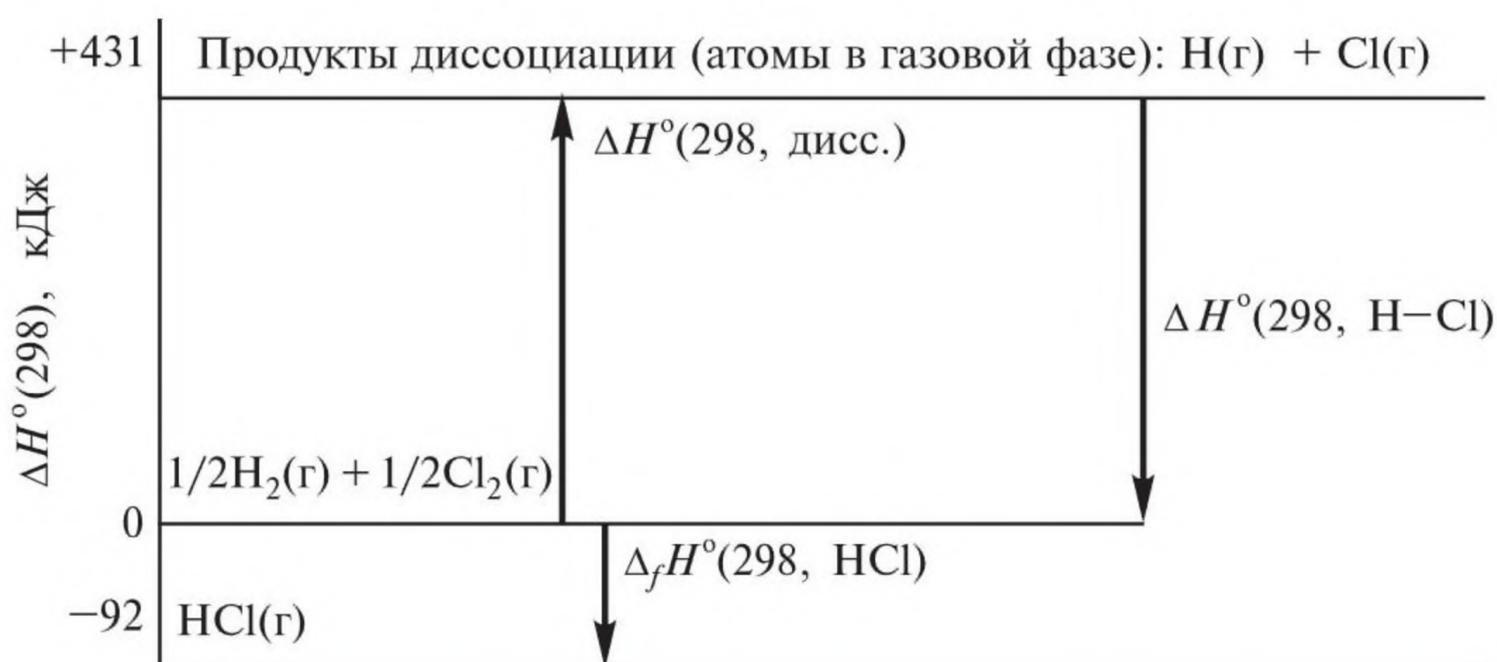
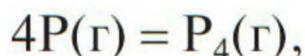


Рис. 3.3. Энтальпийная диаграмма хлороводорода показывает связь энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298, \text{HCl})$ с энтальпией связи $\Delta H^\circ(298, \text{H—Cl})$ и энтальпией диссоциации $\Delta H^\circ(298, \text{дисс.})$

¹ Согласно уравнению состояния идеальных газов $p\Delta V = \Delta nRT$, где Δn — изменение количества газообразных участников реакции. При диссоциации любых двухатомных молекул $\Delta n = 1$, откуда $p\Delta V = 2,5 \text{ кДж (298 К)}$.

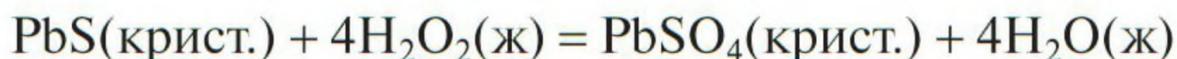
Вопросы

3.21. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции конденсации фосфора



если для $\text{P}(\text{г})$ $\Delta_f H^\circ(298,15) = 317$ кДж/моль, а для $\text{P}_4(\text{г})$ $\Delta_f H^\circ(298,15) = 59$ кДж/моль.

3.22. Используя справочные данные (см. приложение), рассчитайте стандартную энтальпию реакции



и определите ее тип (экзо- или эндотермическая).

3.23. Рассчитайте энтальпию образования связи Н—О. Энтальпия реакции разложения воды на простые вещества, энтальпии диссоциации водорода и кислорода на атомы известны:

**3.2.5. Зависимость энтальпии от температуры и давления**

Чаще всего изменения температуры и давления мало отражаются на изменении энтальпии реакции. Например, для реакции



$\Delta_r H^\circ(500) = 174$ кДж, а $\Delta_r H^\circ(1500) = 165$ кДж, т. е. при изменении температуры на 1000 К тепловой эффект реакции изменяется всего на 9 кДж.

Однако энтальпию некоторых реакций нельзя считать независимой от температуры. Как правило, эта зависимость проявляется при большом перепаде температур, но для ряда процессов, в частности для реакций в растворах, зависимость от температуры заметна и в узком интервале температур. В общем случае **влияние температуры** тем значительнее, чем больше сумма **теплоемкостей** продуктов реакции отличается от суммы теплоемкостей исходных веществ.

Теплоемкостью C называют отношение количества сообщенной системе теплоты к наблюдаемому повышению температуры:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Средняя теплоемкость:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Обычно для характеристики веществ используют молярную и удельную теплоемкости.

Молярная теплоемкость — количество теплоты, которое необходимо подвести к 1 моль вещества, чтобы нагреть его на единицу температуры.

Удельная (массовая) теплоемкость — количество теплоты, которое необходимо подвести к единице массы вещества, чтобы нагреть его на единицу температуры.

Теплоемкость — экстенсивный термодинамический параметр. Однако при постоянном объеме молярная теплоемкость (как и остальные молярные величины) относится к интенсивным параметрам. Она используется для расчета изменения внутренней энергии при изменении температуры при постоянном объеме:

$$dU = C_V dT$$

Теплоемкость при постоянном давлении (изобарная теплоемкость) используется для расчета изменения энтальпии при изменении температуры (без изменения давления):

$$dH = C_p dT$$

Поскольку большинство термохимических данных, приведенных в справочниках, определены при температуре 298,15 К, для расчета тепловых эффектов при других температурах используют **уравнение Кирхгофа**¹ в дифференциальной форме

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$$

или в интегральной форме

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT$$

где ΔC_p — разность изобарных теплоемкостей продуктов и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta C_p = \sum \nu C_{p(f)} - \sum \nu C_{p(i)}$$

Тепловой эффект реакции, для которой $\Delta C_p = 0$, не зависит от температуры.

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^\circ(298,15) = \text{const}$$

Если разность $T_2 - T_1$ невелика, можно принять $\Delta C_p = \text{const}$. Тогда

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^\circ(298,15) + \Delta C_p(T - 298,15)$$

¹ КИРХГОФ Густав Роберт (1824–1887) — немецкий физик. Работы посвящены электричеству, механике, оптике, математической физике, теории упругости, гидродинамике и термодинамике.

При большой разности температур необходимо использовать температурную зависимость $\Delta C_p(T)$. Для минералов и газов эту зависимость часто представляют в виде многочлена:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Коэффициенты a , b и c приведены в справочных термодинамических таблицах (для каждого вещества их определяют экспериментально).

Влияние давления на изменение энтальпии реакции обычно очень мало, тем более что на практике возможный интервал давлений сравнительно невелик. Например, для реакции синтеза аммиака из простых веществ изменение значения $\Delta_r H$ при увеличении давления от 101 до 50500 кПа составляет лишь $\sim 5\%$.

Вопросы

3.24. α -Модификация железа (объемноцентрированная кубическая решетка, $C_p(\alpha\text{-Fe}) = 40,33$ Дж/(моль \cdot К)) превращается в γ -модификацию (гранцентрированная кубическая решетка, $C_p(\gamma\text{-Fe}) = 34,68$ Дж/(моль \cdot К)) при температуре 1183 К с поглощением теплоты, $\Delta H^\circ(1183) = 670$ Дж/моль. Найдите энтальпию процесса при 1200 К.

3.25. Пользуясь справочными данными, напишите уравнение зависимости энтальпии образования Fe_2O_3 от температуры. Рассчитайте ΔH° при 1000 К. Известно, что

$$\Delta H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -821,32 \text{ кДж/моль}$$

$$C_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 97,74 + 72,13 \cdot 10^{-3}T - 12,89 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$C_p(\text{Fe}) = 19,25 + 21 \cdot 10^{-3}T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

4 Направление химической реакции

4.1. Необратимые и обратимые процессы

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) — один из законов природы. Нет (и не может быть) явлений или процессов, противоречащих этому закону. Однако этот закон не позволяет объяснить важную особенность всех протекающих в природе процессов — их ярко выраженную направленность, т. е. способность самопроизвольно идти только в одном предпочтительном направлении. Так, вниз камни падают самопроизвольно, а самостоятельно двигаться вверх они не способны; азот и кислород самопроизвольно смешиваются, но их смесь (воздух) не может самопроизвольно разделиться на два исходных компонента; горячее тело, окруженное более холодными, самопроизвольно охлаждается, но обратный процесс невозможен; уголь самопроизвольно сгорает в кислороде с образованием диоксида углерода, но продукт этой реакции не может самопроизвольно разлагаться на углерод и кислород. Казалось бы, во всех приведенных примерах и прямой, и обратный процессы могли бы также удовлетворять закону сохранения энергии. Например, при падении камня потенциальная энергия преобразуется в кинетическую энергию и теплоту (из-за трения), рассеивающуюся во внешней среде; обратный же процесс должен был бы сводиться к преобразованию теплоты, которую теряла бы внешняя среда, в кинетическую и далее в потенциальную энергию камня. Однако что-то препятствует протеканию этого процесса, запрещает его. Следовательно, существует некий универсальный закон, определяющий возможные направления протекания всех процессов, в частности химических реакций.

4.1.1. Направленность процессов в химии

Еще в XIX в. Бертелло¹ и Томсен² сформулировали принцип, согласно которому большинство химических реакций, протекающих самопроизвольно (и, как правило, до конца), относятся к экзотермическим. Знак равенства

¹ БЕРТЛО Пьер Эжен Марселен (1827–1907) — французский химик и политический деятель. Считал синтез основным методом органической химии, впервые получил множество веществ. В 1865 г. начал исследования в области термохимии. Изучал действие взрывчатых веществ.

² ТОМСЕН Ханс Петер Юрген Юлиус (1826–1909) — датский химик. Начиная с 1852 г. выполнил термохимические исследования важных химических реакций. Разработал (1853) промышленный способ получения соды и сульфата аммония.

(=), который ставится в стехиометрических уравнениях реакций, идущих до конца, означает, что эти реакции идут необратимо (со 100%-м выходом продукта) до исчерпания исходных веществ или хотя бы одного из них. Учитывая, что экзотермический эффект связан с убылью внутренней энергии системы, можно считать, что принцип Бертелло—Томсена подчиняется общему принципу механики, согласно которому потенциальная энергия стремится к минимуму и при самопроизвольных процессах переходит в теплоту (например, пружина механических часов).

Однако позже было показано, что принцип Бертелло—Томсена применим только в области низких температур (не выше комнатной). А ведь известны эндотермические процессы, которые и при высоких температурах могут протекать самопроизвольно и необратимо. Например, при 900 °С самопроизвольно и необратимо идет реакция разложения карбоната кальция, сопровождающаяся поглощением теплоты. В то же время некоторые экзотермические реакции невозможно провести до конца, например:



В обеих реакциях увеличение концентрации продукта в системе прекращается задолго до полного исчерпания реагентов. Это связано с протеканием обратной реакции разложения продукта.

Реакции, протекающие одновременно в прямом и обратном направлениях, называют **обратимыми** (в уравнении реакции обратимость показывают знаком \rightleftharpoons). В таких реакциях скорости и прямой, и обратной реакций отличны от нуля, поэтому иногда их называют **кинетически обратимыми**.

Все обратимые реакции через некоторое время после начала переходят в состояние равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Важно отметить, что равновесие обратимых реакций достигается самопроизвольно.

Многие обратимые реакции широко используются в химической практике и приводят к достаточно высокому выходу продуктов. Для этого необходимо подобрать оптимальные условия реакции (температура, давление, концентрации исходных веществ) и обеспечить приемлемую скорость процесса с помощью катализатора.

Вопросы

4.1. Приведите пример химического процесса, который можно использовать для получения работы.

4.2. Как изменяются параметры системы при протекании самопроизвольного процесса?

4.3. Что происходит с энергией системы при протекании самопроизвольного процесса?

4.1.2. Понятия необратимости и обратимости в термодинамике

Все самопроизвольно протекающие процессы **термодинамически необратимы**. Если система переходит из состояния 1 в состояние 2 необратимо, вернуть эту систему в начальное состояние 1 (и одновременно вернуть внешнюю среду в исходное состояние) невозможно. Так, упавший с горы камень, конечно, можно отнести наверх и положить на то же место, однако во внешнем мире останутся неизгладимые следы: потенциальная энергия камня рассеялась в виде теплоты, а человек при переноске камня затратил некоторую часть своей внутренней энергии.

После протекания **обратимого** процесса и система, и внешняя среда могут вернуться в первоначальное состояние. Однако в природе такие процессы практически отсутствуют. Единственное исключение — движение молекул, например, в газе. Но этот процесс не относится к макроскопическим — состояние системы в целом не изменяется.

Следует различать термодинамическую и химическую необратимость. Любая химическая реакция, протекающая самопроизвольно (в пробирке, реакторе и т. п.), относится к **термодинамически необратимым процессам**, в которых исходные вещества (или хотя бы одно из них) расходуются либо полностью, если это необратимая реакция, либо частично, если она обратимая.

Любое мгновенное состояние системы при самопроизвольном и, следовательно, термодинамически необратимом процессе неравновесно, поэтому такие процессы называют **неравновесными**.

При **термодинамически обратимом процессе** любое мгновенное состояние системы равновесно, такие процессы могут протекать до конца только при использовании специальных устройств. Например, можно обвязать груз А (рис. 4.1) веревкой, пропустить ее через блок, а к другому концу веревки привязать груз Б, тогда при опускании груза А груз Б поднимается (на определенную высоту), даже если масса груза Б отличается от массы груза А на ничтожно малую величину. При этом потенциальная энергия груза А переводится не в теплоту, а в полезную работу — подъем груза Б, причем при изменении соотношения масс А и Б на соответствующую малую величину, можно вернуть систему в исходное состояние без изменений во внешней среде. Совершение полезной работы (с помощью специального устройства, например двигателя) — необходимое условие термодинамически обратимого протекания процесса. Реальные процессы (в двигателях) никогда не бывают вполне обратимыми, поскольку часть полезной работы расходуется на трение или происходят другие энергетические потери. Так, в рассмотренном выше примере с грузами для полной обратимости потребовались бы блок без трения, невесомая веревка и бесконечно большое время из-за бесконечно малой скорости опускания груза (если скорость не столь мала, груз приобретает кинетическую энергию, которая переходит в теплоту).

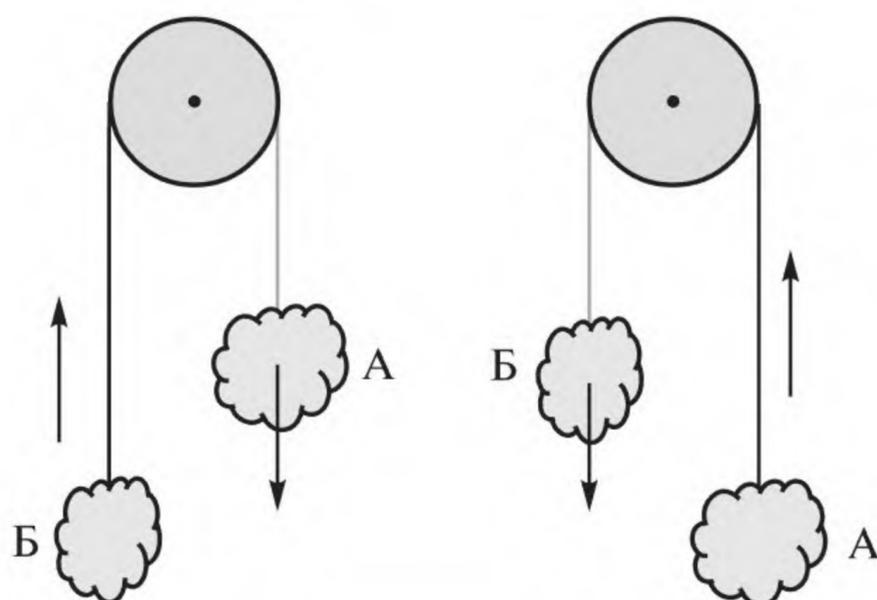


Рис. 4.1. Модель термодинамически обратимого процесса

Двигатели, позволяющие использовать в интересах человека самопроизвольно протекающие процессы, известны с давних пор. В прошлом это были водяные и ветряные мельницы, сейчас — мощные гидро- и теплоэлектростанции, двигатели внутреннего сгорания и т. п. Однако реакция сгорания топлива протекает термодинамически необратимо, а для производства полезной работы используются лишь возникающие при сгорании перепады (градиенты) температуры и давления.

На практике термодинамически обратимые химические реакции применяют чаще всего в гальванических элементах. Например, в элементе Даниэля¹—Якоби² (рис. 4.2) в условиях, достаточно близких к термодинамически обратимым, протекает реакция:

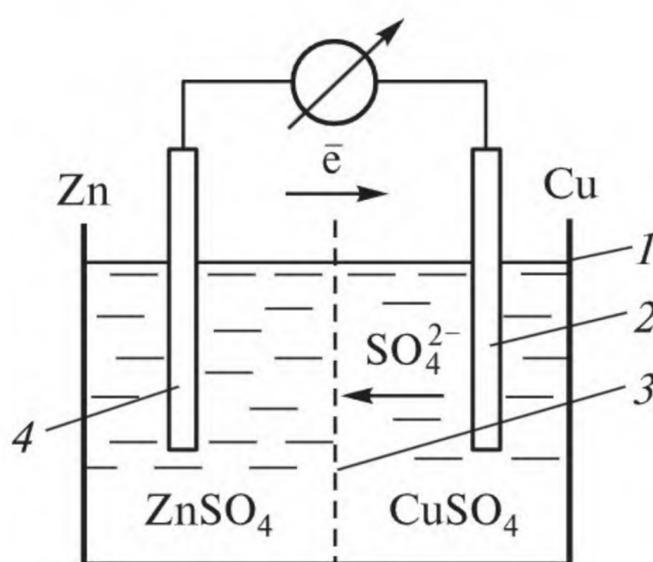
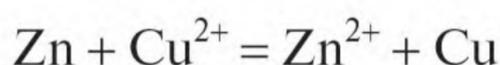
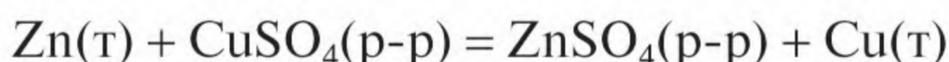


Рис. 4.2. Элемент Даниэля—Якоби: 1 — корпус, 2 — медный электрод, 3 — пористая перегородка, 4 — цинковый электрод

¹ ДАНИЕЛЬ Джон-Фредерик (1790—1845) — английский физик и химик. Изобрел пирометр и известный гальванический элемент.

² ЯКОБИ Борис Семенович (Мориц Герман фон) (1801—1874) — немецкий физик (в 1835 г. переехал в Россию). Создатель гальванотехники (нового направления прикладной электрохимии) и метода гальванопластики. Изобрел электродвигатель, питающийся от гальванических батарей; в этом двигателе работа электрического тока преобразуется непосредственно во вращение рабочего вала.

Согласно первому закону термодинамики,

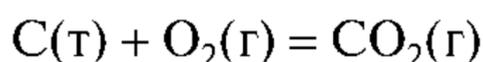
$$\Delta U = Q - W_{\text{э}} = Q - 2F\Delta\varphi$$

Поскольку в этом случае работа расширения близка к нулю (изменение объема очень мало), то $\Delta U = Q_V$. Теплота процесса, протекающего в гальваническом элементе:

$$Q = Q_V + 2F\Delta\varphi$$

Величина Q отличается от теплового эффекта реакции Q_V , который, по определению, отвечает термодинамически необратимому процессу, протекающему без совершения работы.

Элемент Даниэля—Якоби — это, по сути, небольшая электростанция. Однако далеко не каждую реакцию можно использовать для получения электрической энергии, проводя ее термодинамически обратимо. Создание топливного элемента, в котором реакция горения углерода



протекала бы термодинамически обратимо, позволило бы заметно повысить коэффициент полезного действия устройств, в которых используется ископаемое сырье (уголь). Это имело бы огромное значение для развития нашей цивилизации. Однако решение этой проблемы пока не найдено.

Вопросы

4.4. Можно ли провести химическую реакцию термодинамически обратимо?

4.5. Приведите примеры химически необратимых и обратимых процессов.

4.2. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики, как и первое начало термодинамики, установлен экспериментально, в частности, из наблюдений за работой тепловых машин (преобразующих теплоту — одну из форм движения материи — в другую форму движения — механическую работу).

Известно много формулировок второго закона термодинамики. Все они эквивалентны, и, если выбрать одну, все остальные формулировки окажутся ее логическими следствиями.

Первый закон термодинамики можно сформулировать как утверждение о невозможности создания вечного двигателя первого рода, т. е. устройства, производящего работу из ничего.

Взаимосвязь обоих законов термодинамики наглядно подчеркивает формулировка **второго закона**, предложенная в 1888 г. Оствальдом¹:

вечный двигатель второго рода, т. е. устройство, единственным результатом действия которого был бы переход теплоты, отнимаемой от ее источника (например, Мирового океана) в работу, невозможен.

Клаузиус² в 1865 г. сформулировал второй закон в более обобщенном виде и назвал его «вторым началом термодинамики». В основе формулировки Клаузиуса лежит понятие **энтропии**.

4.2.1. Энтропия

Первая часть формулировки Клаузиуса.

Существует функция состояния — **энтропия** S , изменение которой в *термодинамически обратимом процессе* равно отношению теплоты процесса к абсолютной температуре (по шкале Кельвина³). Для изотермического изменения состояния закрытой системы:

$$\Delta S = Q/T \text{ (обратимый процесс)}$$

Итак, второй закон (второе начало) термодинамики вводит новую функцию состояния — энтропию (и одновременно определяет изменение этой функции), а в первом законе термодинамики предполагается существование другой функции состояния — внутренней энергии. Клаузиус в 1865 г. писал: «Я специально так подобрал слово «энтропия», чтобы оно было созвучно со словом «энергия», так как эти две величины сходны по своему физическому смыслу и созвучие их названий мне кажется полезным». В переводе с греческого «энтропия» означает превращение.

Вторая часть формулировки Клаузиуса.

В *термодинамически необратимом процессе* изменение энтропии всегда больше отношения теплоты процесса к абсолютной температуре. Для изотермического изменения состояния закрытой системы:

$$\Delta S > Q/T \text{ (необратимый процесс)}$$

¹ ОСТВАЛЬД Вильгельм Фридрих (1853–1932) — немецкий физикохимик и философ. Основные научные работы посвящены развитию теории электролитической диссоциации. Нашел закономерность, связывающую степень диссоциации электролита с его концентрацией. Изучал также вопросы химической кинетики и катализа. За работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций стал в 1909 г. лауреатом Нобелевской премии по химии.

² КЛАУЗИУС Рудольф Юлиус Эммануэль (1822–1888) — немецкий физик и математик. Автор основополагающих работ в области теоретической термодинамики и молекулярно-кинетической теории теплоты. Предложил одну из формулировок второго начала термодинамики; ввел понятие энтропии.

³ ТОМСОН Уильям, лорд КЕЛЬВИН (1824–1907) — английский физик. Известен работами в области термодинамики. В 1848 г. ввел «абсолютную термометрическую шкалу».

Теплота термодинамически необратимого процесса всегда меньше, чем теплота обратимого процесса. При этом и для обратимого, и для необратимого перехода системы из состояния 1 в состояние 2 изменения энтропии (как функции состояния системы) одинаковы.

Обе части второго закона принято объединять одной формулой:

$$T\Delta S \geq Q$$

в которой знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства — к необратимым. Для изолированных систем с $Q = 0$ второй закон приобретает вид:

$$\Delta S \geq 0$$

Поскольку все самопроизвольные процессы протекают необратимо, согласно второму закону термодинамики в изолированной системе возможны лишь те процессы, которые увеличивают ее энтропию; в такой системе состоянию равновесия соответствует максимум энтропии.

Вопросы

4.6. Как изменяется температура изолированной системы при протекании химической реакции?

4.7. Что общего у энтропии и теплоемкости? Чем они различаются?

4.2.2. Энтропия вещества и ее зависимость от температуры и давления

Для определения энтропии вещества при заданной температуре T используют экспериментально найденные значения молярной теплоемкости вещества C_V в интервале температур от 0 до T (по шкале Кельвина). Определение теплоемкости обязательно проводится в условиях минимальных градиентов температуры в системе, т. е. в условиях, максимально приближенным к термодинамически обратимым. Теплоемкость связана с теплотой обратимого процесса $Q_{\text{обр}}$.

$$Q_{\text{обр}} = C_V \Delta T$$

Согласно первой части формулировки энтропии:

$$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T = C_V \Delta T/T$$

Отсюда следует возможность расчета энтропии вещества при любой температуре T по известным значениям его теплоемкости.

В случае термодинамически обратимых фазовых переходов, для которых

$$Q_{\text{обр}} = \Delta H$$

расчет энтропии выполняется по соотношению Клаузиуса

$$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T = \Delta H/T$$

Так рассчитывается, например, энтропия равновесных процессов плавления и испарения:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{исп}}$$

Энтропия системы выражается в единицах энергии, отнесенных к одному кельвину (Дж/К), а энтропия вещества — в Дж/(К · моль).

Для всех кристаллических веществ при «абсолютном нуле» ($T = 0 \text{ К}$), когда все ионы, атомы или молекулы находятся на своем единственно возможном месте (в узлах кристаллической решетки) и не совершают никаких беспорядочных движений, энтропия равна нулю. При увеличении температуры появляется возможность перемещений структурных частиц, растет беспорядок в системе, а следовательно, и энтропия. При нагревании любого вещества, а также при эндотермических фазовых переходах (плавлении, испарении, сублимации) с ростом энтропии увеличивается интенсивность и всех видов молекулярного движения, в результате чего усиливается молекулярный беспорядок, обусловленный хаотичным поступательным, колебательным и вращательным движением структурных частиц.

Состояние системы, определяемое набором термодинамических параметров, например температурой и давлением, называется **макросостоянием**. Однако система состоит из огромного числа микрочастиц, каждая из которых имеет свою энергию, координаты в пространстве, массу и скорость движения. Совокупность таких мгновенных характеристик каждой частицы определяет **микросостояние системы**. Каждому макросостоянию отвечает множество различных микросостояний. Макросостояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии, не меняется во времени, а микросостояния частиц изменяются непрерывно. Число микросостояний, соответствующих одному макросостоянию системы, называется **термодинамической вероятностью W** . Связь этой величины с энтропией задается уравнением Больцмана¹:

$$S = k \ln W$$

где k — постоянная Больцмана, равная отношению универсальной газовой постоянной к постоянной Авогадро²

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

¹ БОЛЬЦМАН Людвиг (1844–1906) — австрийский физик-теоретик, один из основателей статистической механики и молекулярно-кинетической теории.

² АВОГАДРО Амедео (1776–1856) — итальянский ученый. Сформулировал закон, носящий его имя; на основании этого закона предложил способ определения молекулярного и атомного весов.

Одна из наиболее простых систем — это твердое тело при низкой температуре. Энергии (микросостояния) частиц, закрепленных в узлах решетки, квантуются, т. е. имеют только дискретные значения энергии E_0, E_1, E_2, \dots (E_0 — нулевая энергия каждой частицы при $T = 0$ К). Если квантом энергии E_1 обладает лишь какая-то одна из N частиц, то внутренняя энергия системы (ее макросостояние) равна:

$$(N - 1)E_0 + E_1$$

Очевидно, что число микросостояний, отвечающих этому макросостоянию, равно N (каждая из N частиц может иметь энергию E_1) т. е. равно термодинамической вероятности W (так как, по определению, $W = N$). Если же кристалл лишится и этого последнего кванта энергии E_1 , окажется, что все N молекул имеют одинаковую энергию E_0 , и макросостояние обеспечивается лишь одним возможным способом, т. е. термодинамическая вероятность равна единице. Поэтому для кристаллических тел при $T = 0$ К:

$$W = 1$$

$$S = k \ln W = 0$$

Применение уравнения Больцмана для расчета энтропии более сложных систем затруднительно (из-за необходимости подсчета числа возможных микросостояний системы).

Абсолютные значения энтропии всех веществ, в том числе и простых, определить можно, так как для энтропии существует нулевая точка отсчета (в отличие от энтальпии и внутренней энергии): энтропия вещества при «абсолютном нуле» равна нулю (а при любой $T > 0$ К энтропия положительна). Поэтому перед символом энтропии вещества знак Δ не ставят.

Для любого вещества, у которого имеются четкие границы фазовых переходов, зависимость энтропии от температуры изображается ломаной с четкими перегибами в точках плавления и кипения (рис. 4.3). С увеличе-

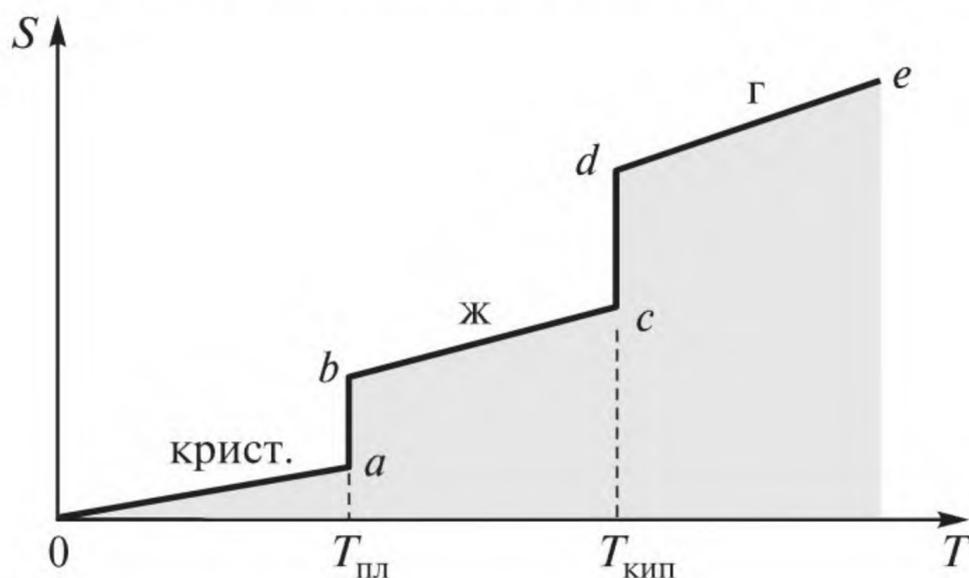


Рис. 4.3. Зависимость энтропии вещества от температуры: крист. — область кристаллического, ж — жидкого, г — газообразного состояний; $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения вещества

нием температуры энтропия вещества в твердом состоянии остается близкой к нулю (отрезок $0a$); для жидкости рост энтропии оказывается заметно выше (отрезок bc); по мере повышения температуры газа энтропия резко увеличивается (отрезок de).

При фазовых переходах из одного агрегатного состояния в другое температура вещества не изменяется, а функции состояния — внутренняя энергия, энтальпия, энтропия — изменяются при постоянном давлении скачкообразно.

При обратимых изобарных процессах нагревания или охлаждения количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы, выражают с помощью теплоемкости:

$$\delta Q_{\text{обр}} = C_p dT$$

Тогда изменение энтропии можно записать как интеграл в рассматриваемом температурном интервале (от T_1 до T_2):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

а, если теплоемкость не зависит от температуры, можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Если изменение температуры происходит при постоянном объеме, в вышеприведенных формулах C_p надо заменить на C_v .

Для удобства сравнения используют **стандартные** (отнесенные к стандартному состоянию) **энтропии веществ** S° ; энтропии различных веществ указывают при одной температуре, чаще при 298,15 К. Именно такие значения энтропии различных веществ приведены в справочниках (см. приложение). Наименьшее значение стандартной энтропии — у алмаза — это наиболее упорядоченное из всех известных в природе веществ: $S^\circ(298,15, \text{алмаз}) = 2$ Дж/(К · моль). Энтропия менее упорядоченного графита несколько выше: $S^\circ(298,15, \text{графит}) = 6$ Дж/(К · моль), а энтропия всех газообразных веществ, например, углекислого газа, измеряется трехзначными числами: $S^\circ(298,15, \text{CO}_2(\text{г})) = 214$ Дж/(К · моль).

Для расчета абсолютной энтропии вещества в стандартном состоянии надо знать зависимость теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии при температуре T складывается из следующих составляющих:

$$S^\circ = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{т})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}^\circ}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p(\text{г})}}{T} dT$$

Энтропия конденсированных веществ (жидких и твердых) практически не зависит от давления. Зависимость энтропии идеального газа от давления имеет вид

$$S_T = S_T^\circ - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Вопросы

4.8. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 1 моль жидкого O_2 в точке кипения ($-182,97^\circ C$); $\Delta H_{исп}^\circ = 213$ Дж/г.

4.9. Какое значение энтропии вещества считается стандартным?

4.2.3. Энтропия реакции

Все самопроизвольно протекающие химические реакции термодинамически необратимы и сопровождаются изменением энтропии, которое называется **энтропией реакции** $\Delta_r S$ и определяется (как и изменение любой другой функции состояния) разностью суммарной энтропии продуктов реакции и исходных веществ. Энтропия реакции, в отличие от энтропии вещества, может иметь любой знак:

$$\Delta_r S = \sum S(\text{прод.}) - \sum S(\text{реаг.})$$

Энтропия реакции, проведенной в стандартных условиях, называется **стандартной энтропией реакции** и обозначается $\Delta_r S^\circ(T)$, например при температуре 298,15 К $\Delta_r S^\circ(298,15)$; стандартную энтропию реакции рассчитывают как разность суммарных энтропий продуктов и реагентов:

$$\Delta_r S^\circ(298,15) = \sum S^\circ(298,15, \text{прод.}) - \sum S^\circ(298,15, \text{реаг.})$$

Следует отличать энтропию реакции от изменения энтропии системы, в которой эта реакция протекает. Величина изменения энтропии системы отсчитывается от начального (до реакции) состояния системы. Она изменяется по мере протекания реакции и определяется как полнотой протекания реакции, так и размерами системы.

Согласно второму закону термодинамики, при протекании реакции в изолированной системе энтропия увеличивается. Если отложить по оси абсцисс полноту протекания реакции ξ , равную нулю в начальный момент, когда продукты реакции еще отсутствуют, и единице (100%), когда реакция прошла до конца, а по оси ординат — энтропию изолированной системы S , равную сумме энтропий отдельных веществ, получим зависимость $S = f(\xi)$, изображенную на рис. 4.4. Кривая ab соответствует необратимой реакции, идущей до конца и заканчивающейся по достижении максимума энтропии в точке b . Кривая cde с максимумом в точке химического равновесия d изо-

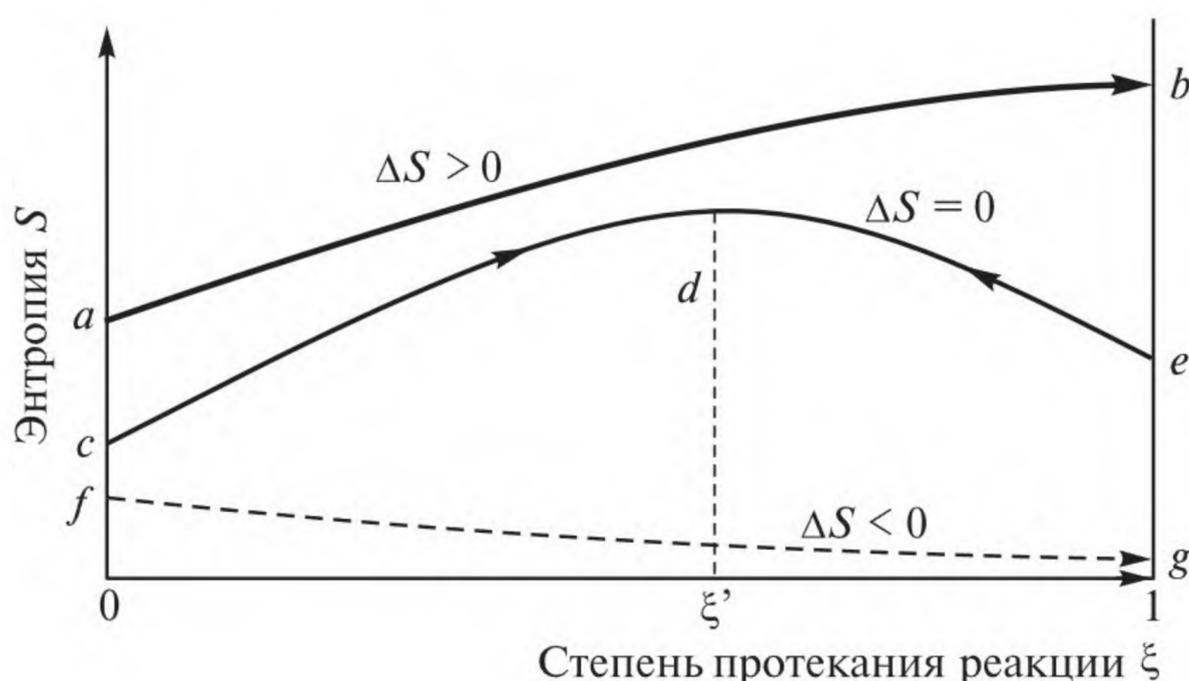
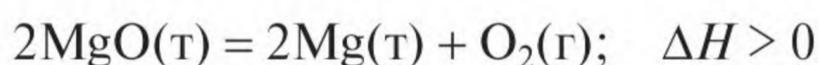


Рис. 4.4. Изменение энтропии в изолированной системе

бражает обратимую реакцию, в точке d достигшую наряду с химическим и термодинамического равновесия (максимума энтропии). Дальнейшее протекание реакции в направлении $d \rightarrow e$ невозможно, так как оно было бы связано с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$, что противоречит второму закону термодинамики). Однако возможно самопроизвольное протекание процесса в обратном направлении ($e \rightarrow d$), сопровождающееся увеличением энтропии (до ее максимального значения). В изолированной системе невозможен также процесс в направлении $f \rightarrow g$ — система остается в начальном положении f , которое соответствует состоянию термодинамического (но не химического) равновесия.

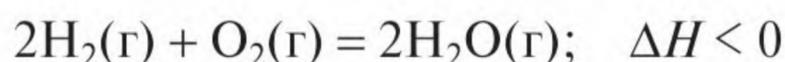
Необходимо еще раз подчеркнуть, что любой самопроизвольный процесс, в том числе и обратимая химическая реакция, — это термодинамически необратимый процесс. Только в некоторых случаях (например, в гальваническом элементе) химическую реакцию удастся приблизить к термодинамически обратимому процессу.

Изменение энтропии изолированной системы может быть равно стандартному значению энтропии реакции, протекающей в этой системе, только при отсутствии теплового эффекта ($\Delta H = 0$) и сохранении объема реагентов ($V = \text{const}$), что на практике неосуществимо (такие условия выполняются лишь при смешении газов, близких к идеальным, и при образовании идеальных растворов — процессов скорее физических, а не химических). Рассмотрим эндотермическую реакцию:



Этой реакции соответствует положительное значение стандартной энтропии, однако в изолированной системе самопроизвольное протекание такого процесса невозможно: едва начавшись, она сопровождалась бы резким понижением температуры в системе и ростом давления, что привело бы к уменьшению энтропии всей системы (кривая fg на рис. 4.4).

И наоборот, экзотермическая реакция, например

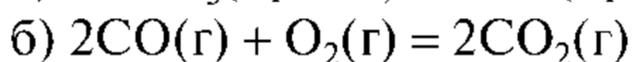


сопровождается уменьшением стандартной энтропии (объем системы уменьшается в 1,5 раза). Однако при контакте с катализатором (мелко-раздробленной платиной) смесь водорода и кислорода (гремучий газ) моментально прореагирует с образованием воды; при этом в изолированной системе резко повысится температура, условия в ней перестанут быть стандартными, и энтропия всей системы возрастет (кривая *ab* на рис. 4.4).

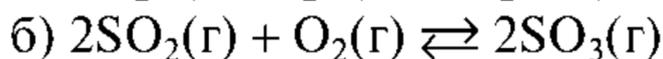
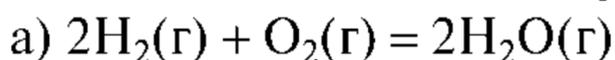
Таким образом, по стандартной энтропии реакции $\Delta_r S^\circ(T)$ нельзя достоверно судить о возможности ее протекания в изолированной системе. Эта величина нужна для расчета стандартного изменения энергии Гиббса¹ — функции состояния, определяющей направление процессов в закрытых (но не изолированных) системах при $p, T = \text{const}$. Постоянство температуры в таких системах обеспечивает тепловой обмен с окружающей средой. При протекании экзотермической реакции теплота отводится от системы, а в случае эндотермической — подводится.

Вопросы

4.10. Предскажите, не пользуясь расчетом, знак энтропии следующих реакций:

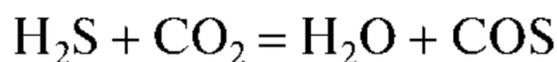


4.11. Рассчитайте стандартную энтропию реакций:



4.12. Совпадают ли энтропия соединения в стандартных условиях и энтропия образования этого соединения?

4.13. Как зависит от температуры изменение энтропии реакции?



Используйте следующие данные:

Вещество	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)	$C_p = a + bT + c'T^{-2},$ Дж/(моль · К)		
		a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
H ₂ S	205,64	29,37	15,40	—
CO ₂	213,60	44,14	9,04	–8,53
H ₂ O	188,74	30,00	10,71	0,33
COS	231,53	48,12	8,45	–8,20

¹ ГИББС Джозайя Уиллард (1839–1903) — американский физик и математик, один из основателей химической термодинамики и статистической механики. Он первым применил в термодинамике графические методы, с помощью которых представлял все термодинамические свойства вещества.

4.3. Направление реакции в закрытой системе. Критерий

На практике редко встречаются изолированные системы, в которых направление возможных процессов можно определить по изменению энтропии. К тому же расчет энтропии систем, в которых идут реакции с изменением температуры и давления, весьма сложен. Большинство химических реакций протекает в условиях относительного постоянства давления и температуры (в закрытых системах). Важно найти критерий для определения направления таких процессов.

4.3.1. Энергия Гиббса

Согласно первому закону термодинамики, для процессов при p , $T = \text{const}$, сопровождающихся совершением работы только одного вида (расширения или сжатия),

$$Q_p = \Delta H$$

Поэтому второй закон термодинамики в форме

$$T\Delta S \geq Q$$

принимает вид:

$$T\Delta S \geq \Delta H$$

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Используя начальные и конечные значения энтальпии и энтропии, получим:

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \leq 0$$

Поскольку энтальпия и энтропия — функции состояния системы, разность $H - TS$ также функция состояния системы. Ее называют **изобарно-изотермическим потенциалом** или **энергией Гиббса** и обозначают буквой G :

$$G = H - TS$$

Изменение энергии Гиббса при переходе системы из состояние 1 в состояние 2 равно

$$G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Таким образом, в случае процессов, протекающих в закрытых системах при p , $T = \text{const}$, оба закона термодинамики объединяются одним условием:

$$\Delta G \leq 0$$

Это означает, что самопроизвольно протекают только процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса. Если расчет показывает, что в химической реакции изменение энергии Гиббса положительно, эта реакция термодинамически невозможна; в противоположном направлении, наоборот, такая реакция пойдет самопроизвольно. Реакция, в которой энергия Гиббса уменьшается, продолжается до тех пор, пока энергия Гиббса системы не достигнет минимума (т. е. состояния, при котором протекают только термодинамически обратимые молекулярные процессы, не изменяющие макросостояние системы).

Изменение энергии Гиббса в реакциях, протекающих в закрытой системе при $p, T = \text{const}$, показано на рис. 4.5. Необратимая химическая реакция идет с постоянным уменьшением энергии Гиббса (кривая ab) и заканчивается достижением ее минимального значения при полном превращении реагентов в продукты (точка b). Для обратимой реакции (кривая cde) энергия Гиббса достигает минимума в точке d , соответствующей глубине протекания реакции $\xi' < 1$. К этому положению минимума система стремится как слева, когда она содержит в основном исходные вещества (кривая cd), так и справа, когда преобладают продукты реакции (кривая ed). В точке d изменение энергии Гиббса равно нулю, и система находится в состоянии кинетического и термодинамического равновесия. Кривая fg соответствует гипотетическому процессу, сопровождающемуся увеличением энергии Гиббса; этот процесс нельзя осуществить в закрытой системе при $p, T = \text{const}$.

Стандартное изменение энергии Гиббса в ходе реакции, называемое для краткости **стандартной энергией Гиббса реакции** $\Delta_r G^\circ(T)$, можно рассчитать двумя способами. Первый способ, когда расчет проводят по известным табличным значениям **стандартной энергии Гиббса образования** всех участников реакции:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum \Delta_f G^\circ(T, \text{прод.}) - \sum \Delta_f G^\circ(T, \text{реаг.})$$

В справочных таблицах приводятся стандартные энергии Гиббса образования веществ при температуре 298,15 К. Они соответствуют энергии Гиббса реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивом состоянии. Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивом состоянии, по определению, равна нулю.

Более распространен второй способ расчета — с использованием стандартной энтальпии и стандартной энтропии реакции. Для реакции, протекающей при $T = 298,15$ К,

$$\Delta_r G^\circ(298,15) = \Delta_r H^\circ(298,15) - 298,15 \Delta_r S^\circ(298,15)$$

Для расчета $\Delta_r G^\circ$ реакции при другой температуре можно использовать формулу, не учитывающую влияние температуры на стандартные энтальпию и энтропию реакции:

$$\Delta_r G^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298,15) - T \Delta_r S^\circ(298,15)$$

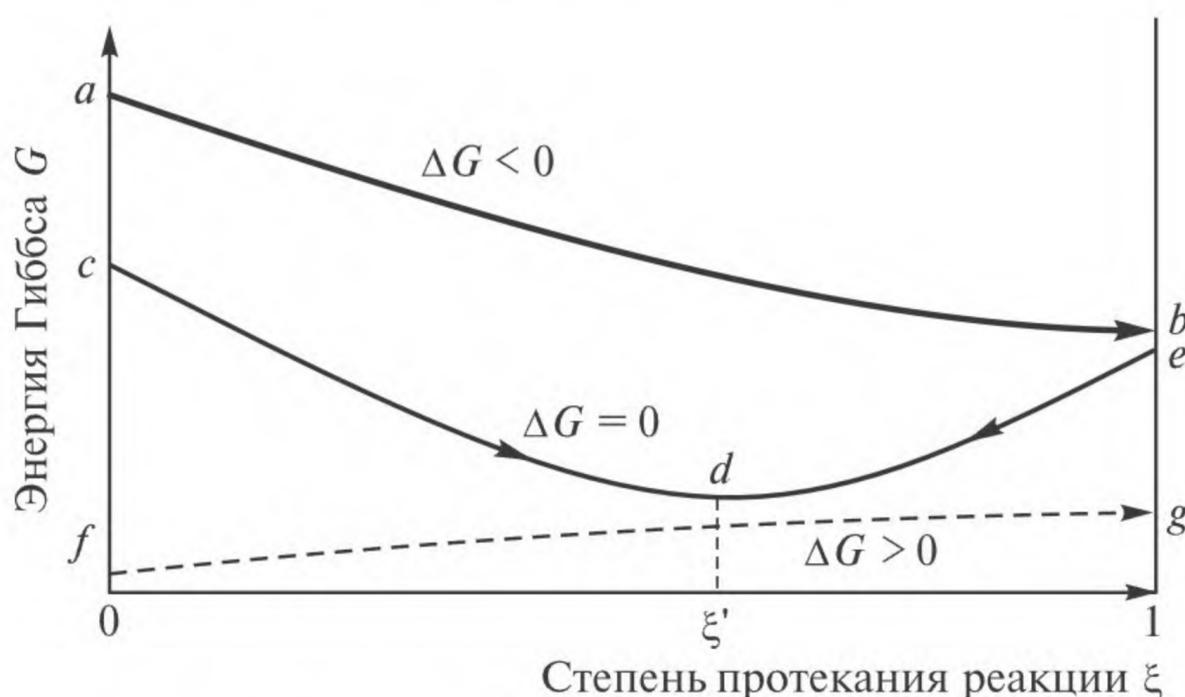


Рис. 4.5. Изменение энергии Гиббса при протекании процессов в закрытой системе при $p, T = \text{const}$

Приблизительно эта формула выполняется при любых значениях T . Можно также рассчитать (рассмотренными ранее способами) точные значения стандартных энтальпии и энтропии реакции при $T \neq 298,15 \text{ K}$.

Стандартную энергию Гиббса образования любого сложного вещества (химического соединения) можно рассчитать, используя его стандартные энтальпию и энтропию образования.

По значению $\Delta_r G^\circ(T)$ можно судить о направлении самопроизвольного протекания реакции только в стандартных условиях, т. е. при парциальном давлении каждого из газообразных участников реакции (как реагентов, так и продуктов), равном 1 атм (101,325 кПа). В этом случае химическая реакция самопроизвольно пойдет в том направлении, при котором $\Delta_r G^\circ(T) < 0$.
Равенство

$$\Delta_r G^\circ(T) = 0$$

означает, что при данной температуре система термодинамически равновесна, и химическая реакция протекает с одинаковой скоростью и в прямом, и в обратном направлениях.

Реальные условия протекания химических реакций совершенно не соответствуют стандартным, так как чаще всего продукты в системе первоначально отсутствуют. Тем не менее, используя значения $\Delta_r G^\circ(T)$, можно судить о возможности протекания реакции и в таких условиях: если стандартная энергия Гиббса отрицательная, и, следовательно, прямая реакция протекает самопроизвольно даже при наличии в системе продуктов, способных к взаимодействию (в ходе обратной реакции), в отсутствие продуктов прямая реакция также обязательно пойдет самопроизвольно.

Таким же способом можно прийти к заключению о возможности протекания в прямом направлении реакции с $\Delta_r G^\circ(T) = 0$ при отсутствии продуктов в начальный момент. Такая реакция идет, по крайней мере, до достижения термодинамического равновесия (при котором появятся продукты реакции).

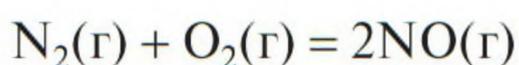
Если в реакции с $\Delta_r G^\circ(T) > 0$ продукты реакции первоначально отсутствуют и реакция хоть немного обратима, то вскоре в системе обязательно появится некоторое, пусть очень небольшое, количество продуктов, причем тем больше, чем выше первоначальное давление газообразных реагентов (например, при сжатии реакционной смеси). Изменение энергии Гиббса этой реакции — величина отрицательная, и реакция протекает самопроизвольно.

Величину $\Delta_r G(T)$ можно рассматривать как **движущую силу реакции** в нестандартных условиях. Значок « $^\circ$ » в обозначении энергии Гиббса здесь опущен, поскольку условия перестают быть стандартными из-за изменения давления.

Таким образом, положительная стандартная энергия Гиббса реакции еще не говорит о полной неосуществимости процесса; как показывает опыт, при положительных $\Delta_r G^\circ(T)$, не превышающих ~ 10 кДж (в расчете на 1 моль продукта), систему можно перевести в область отрицательных значений энергии Гиббса путем изменения внешних условий. И наоборот, отрицательная энергия Гиббса реакции не гарантирует самопроизвольного протекания процесса. Может оказаться, что этот процесс (термодинамически необратимый) вообще неосуществим, например, из-за низкой скорости реакции, обусловленной пространственными (стерическими) и другими факторами.

Вопросы

4.14. Определите, осуществим ли в закрытой системе в стандартных условиях процесс:



4.15. При $p, T = \text{const}$ в закрытой системе самопроизвольно проходит эндотермическая реакция. Каков знак изменения энтропии в этой реакции?

4.16. В каком направлении протекает реакция в закрытой системе при $p, T = \text{const}$, если энтальпия и энтропия этой реакции равны нулю?

4.17. При $p, T = \text{const}$ реакция не протекает; можно ли сказать, что ее энтальпия и энтропия равны нулю?

4.18. Может ли при $p, T = \text{const}$ в закрытой системе протекать реакция, сопровождающаяся увеличением энтальпии при постоянной энтропии?

4.3.2. Энтальпийный и энтропийный факторы

Энергия Гиббса определена алгебраически двумя слагаемыми:

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

Поэтому часто говорят о действии двух факторов: **энтальпийного** ΔH и **энтропийного** $T\Delta S$. Для осуществления прямой реакции хотя бы одно из этих

слагаемых должно быть отрицательным и превосходить по абсолютной величине второе слагаемое, если оно положительно (препятствует протеканию прямой реакции). Таким образом, реакция либо должна сопровождаться увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), либо быть экзотермической ($\Delta H < 0$), либо должны выполняться оба условия.

По значению энтальпии можно определить направление только тех реакций, где энтропийный фактор ($T\Delta S$) не влияет на энергию Гиббса, т. е. реакция происходит при очень низких температурах либо это реакция, в ходе которой энтропия практически не изменяется. Если вклад $T\Delta S$ мал, то $\Delta G \approx \Delta H$. Поэтому экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) идут самопроизвольно в прямом направлении, а эндотермические ($\Delta H > 0$) — лишь в обратном. Следовательно, принцип Бертелло—Томсена, связывающий осуществимость реакций со знаком теплового эффекта, вытекает из соотношения

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

и выполняется для процессов, протекающих при невысоких температурах или без изменения энтропии.

Если $\Delta H = T\Delta S$, то $\Delta G = 0$, т. е. система находится в состоянии кинетического равновесия между реагентами и продуктами. Для системы, в которой возможна обратимая химическая реакция, это состояние отвечает также термодинамическому равновесию. Этот вывод относится не только к химическим реакциям, но и к фазовым переходам (физический процесс), например плавящиеся кристаллы — расплав, кипящая жидкость — пар, насыщенный раствор — кристаллы растворенного вещества и т. д. (при условии, что $\Delta G = 0$).

По определению

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Зависимость стандартной энергии Гиббса от температуры в первом приближении можно считать линейной, так как влияние температуры на величины ΔH° и ΔS° незначительно. Наклон этой прямой зависит от знака и значения ΔS° . На рис. 4.6 показано, что с ростом температуры стандартная энергия Гиббса может как уменьшаться (прямая *a*), так и увеличиваться (прямая *b*). Для реакций, идущих без изменения энтропии, температура не влияет на направление (прямая *c*). Все реакции, при которых образуются газообразные продукты или увеличивается объем реакционной смеси (соответствуют прямой *a*), сопровождаются увеличением энтропии. Эти реакции невозможны при низких температурах ($\Delta G^\circ > 0$ при $T < T_1$), но осуществимы при повышении температуры ($\Delta G^\circ < 0$ при $T > T_1$). Протеканию реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии (прямая *b*), повышение температуры, наоборот, препятствует (в стандартных условиях): $\Delta G^\circ(T)$ переходит из области отрицательных значений (при $T < T_2$) в область положительных (при $T > T_2$).

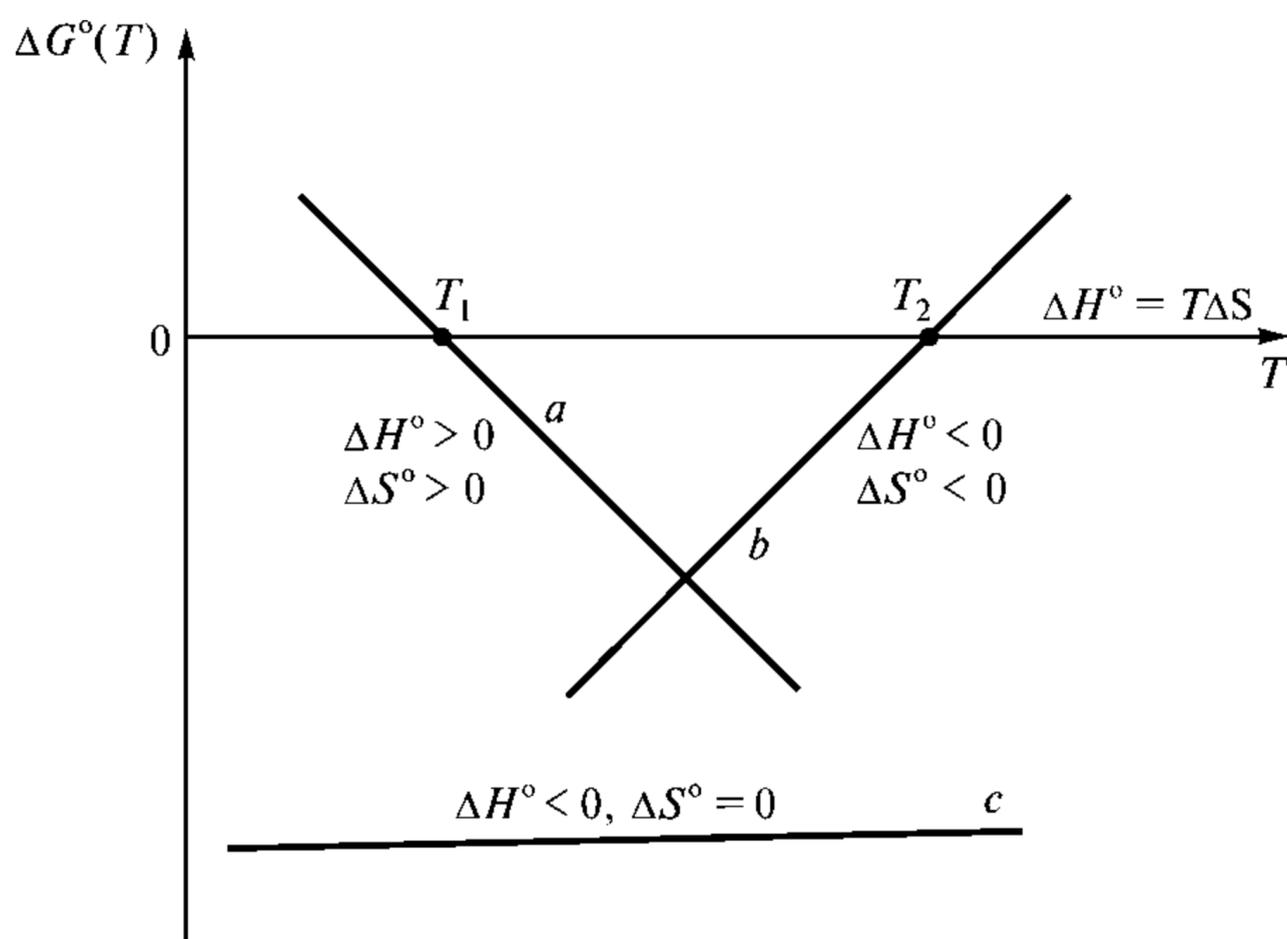
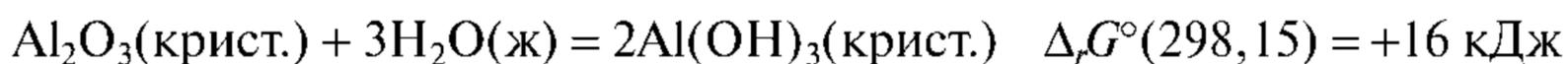
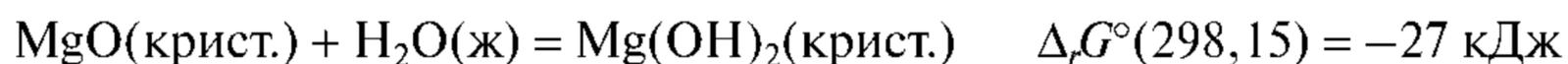


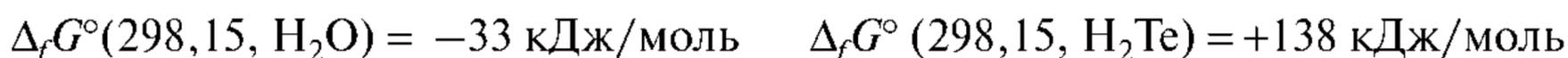
Рис. 4.6. Зависимость стандартной энергии Гиббса реакции от температуры

Зная стандартную энергию Гиббса, можно оценить изменение химических свойств, например, оксидов элементов третьего периода:



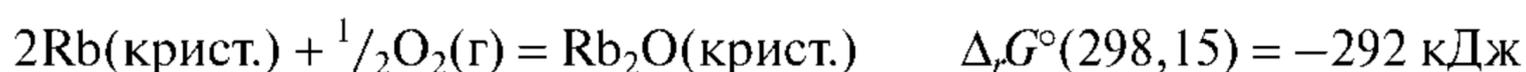
Основные свойства этих оксидов ослабевают от натрия к алюминию.

О химической активности галогенов и халькогенов (VIA или 16-й группа) можно судить по стандартным энергиям Гиббса образования их газообразных водородных соединений, например:



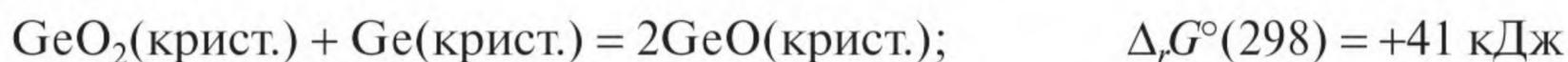
Отрицательные энергии Гиббса образования фтороводорода HF и воды H₂O, большие по абсолютной величине, свидетельствуют о более высокой термодинамической устойчивости этих соединений в сравнении с иодоводородом HI и теллуридоводородом H₂Te. В то же время большая (положительная) стандартная энергия Гиббса образования теллуридоводорода позволяет предсказать бесперспективность попыток прямого синтеза из простых веществ.

Повышенную химическую активность *s*-элементов по сравнению с *d*-элементами иллюстрируют следующие две реакции:



Приведенные значения энергии Гиббса показывают, что рубидий окисляется гораздо легче, чем серебро, а оксид серебра(I) термодинамически менее устойчив, чем оксид рубидия.

Исходя из стандартных значений энергии Гиббса следующих окислительно-восстановительных реакций:



можно сделать вывод, что для германия более устойчива степень окисления (+IV), а для свинца — (+II). Другими словами, Ge(II) — сильный восстановитель, а Pb(IV) — активный окислитель.

Вопросы

4.19. Почему два благородных газа смешиваются самопроизвольно?

4.20. Возможно ли самопроизвольное разложение воды?

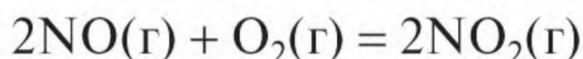


$$\Delta_r H^\circ(298,15) = 572 \text{ кДж}, \quad \Delta_r S^\circ(298,15) = 326 \text{ Дж/К.}$$

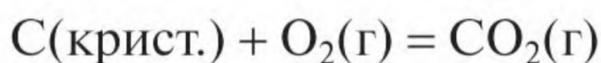
4.21. Как повлияет повышение температуры на направление реакции?



4.22. Как отразится изменение температуры на направлении реакции?



4.23. Зависит ли от температуры направление реакции?



4.24. При какой температуре (в ст. у.) система находится в состоянии химического равновесия? $\Delta_r H^\circ(298,15) = -110 \text{ кДж}$, $\Delta_r S^\circ(298,15) = 30 \text{ Дж/К}$. Что произойдет в системе, если температура станет: (а) выше, (б) ниже?

4.3.3. Энергия Гельмгольца

Работу W при постоянной температуре T и объеме V можно выразить через другие функции состояния:

$$W = \Delta U - \Delta Q = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F$$

Таким образом, при постоянных T и V разность $F = U - TS$, описывающая работу, — также функция состояния. Ее называют **изохорно-изотермическим потенциалом Гельмгольца** или **энергией Гельмгольца**.

По физическому смыслу энергия Гельмгольца — это **свободная** часть внутренней энергии U , которую система может превратить в работу (например, в работу электрического тока).

Из определения энергии Гельмгольца F следует, что

$$U = F + TS$$

т. е. внутренняя энергия системы состоит из двух слагаемых: энергии Гельмгольца F и **связанной** энергии TS .

Связанная энергия — это та часть внутренней энергии системы, которая не может быть превращена в работу. Она передается другим телам только в виде тепла и определяется энтропийной составляющей (TS): чем больше энтропия системы, тем меньшую работу она может совершить (при одной и той же внутренней энергии).

Изменение энергии Гельмгольца зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода, поскольку определяется двумя функциями состояния U и S . От способа проведения процесса (при переходе системы из начального в конечное состояние) зависит только величина совершенной работы.

Энергия Гельмгольца системы уменьшается при протекании любого необратимого процесса, независимо от того, сопровождается ли он совершением работы. Работа, произведенная системой, чаще всего бывает меньше убыли энергии Гельмгольца (ΔF). Это связано с тем, что частично изменение функции F не реализуется в виде работы, а превращается в тепло, например из-за трения. Убыль энергии Гельмгольца равна произведенной работе только в обратимом изотермическом процессе.

Функция F также относится к критериям, которые позволяют судить о направлении процессов в закрытых системах; для таких систем минимум F соответствует состоянию равновесия.

Таким образом, расчеты энергии Гельмгольца могут быть использованы для определения направления процессов, протекающих, например, в автоклавах. Если расчет показывает, что F уменьшается, процесс самопроизвольный.

Вопросы

4.25. Как связаны между собой энергия Гиббса и энергия Гельмгольца?

4.26. Подчиняется ли энергия Гельмгольца закону Гесса?

4.4. Скорость химической реакции

4.4.1. Основные понятия

Термодинамика позволяет с большой точностью предсказать принципиальную возможность протекания процесса и конечное состояние системы, однако она не дает никаких сведений о способах практической

реализации процесса и времени его протекания. Термодинамические параметры химической реакции никак не связаны с ее скоростью. Реакция с большим отрицательным значением энергии Гиббса могут протекать медленно, и наоборот. Например, уже при обычной температуре смесь газообразных водорода и кислорода должна практически полностью превращаться в воду (для этой реакции $\Delta_r G^\circ = -450$ кДж), однако в реальном эксперименте вода практически не образуется. Алмаз в обычных условиях должен самопроизвольно превращаться в графит (термодинамически более устойчивый), однако в действительности такого превращения не происходит.

Такое кажущееся противоречие между теоретическими предсказаниями и практическими результатами обусловлено тем, что в термодинамике учитывается только начальное и конечное состояния системы, но не рассматривается механизм перехода и не учитывается такой практически важный параметр, как время. Реально любое превращение связано с преодолением некоторого энергетического барьера: происходит разрыв связей в молекулах реагирующих веществ, перестройка кристаллической решетки и т. д. Если энергетический барьер высокий, теоретически возможная реакция протекает настолько медленно, что за некоторый промежуток времени в системе может не наблюдаться никаких материальных изменений (реакция «не идет»). Закономерности протекания химических реакций во времени изучает **химическая кинетика**.

Скорость гомогенной реакции — это изменение количества реагента или продукта в единице объема за единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

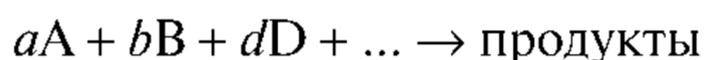
где v — скорость реакции, Δc — изменение концентрации, а Δt — время, за которое это изменение произошло.

Если скорость реакции определяется по продукту, перед ее значением ставится знак «+»; если скорость определяется по реагенту, ставится знак «-». Поскольку в химической реакции вещества взаимодействуют (и образуются) в строго определенных соотношениях, скорость можно рассчитать по любому участвующему в ней веществу.

Скорость реакции зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ, природы растворителя (для реакций в растворах), концентрации, температуры, присутствия катализаторов, ингибиторов и т. д. При постоянных условиях скорость реакции в каждый момент зависит только от концентраций реагентов.

Эта зависимость выражается **основным постулатом химической кинетики**: в каждый момент времени скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

Так, для некоторой реакции между веществами А, В, D, ...



зависимость скорости от концентраций реагентов выражается **кинетическим уравнением**

$$v = kc_A^{n_1} c_B^{n_2} c_D^{n_3} \dots$$

Показатели степеней n_1, n_2, n_3, \dots называются **порядком реакции по веществам А, В, D, ...**; их суммарное значение $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ — **общим порядком реакции**.

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении называется **константой скорости** реакции; константа скорости k численно равна скорости реакции при концентрации всех реагирующих веществ, равной единице: $c_A = c_B = c_D = 1$ моль/л. Константы скорости зависят от свойств реагентов и условий проведения реакции (прежде всего, от температуры).

Порядок по реагенту часто не совпадает со стехиометрическим коэффициентом при этом веществе в уравнении реакции (т. е. возможно, что $n_1 \neq a$, $n_2 \neq b$ и т. д.).

Вопросы

4.27. Всегда ли одинаковы кинетические уравнения для реакций, протекающих в соответствии с одинаковыми химическими уравнениями?

4.28. Для элементарных реакций вводится понятие «молекулярности» — числа молекул, принимающих участие в элементарном акте химического взаимодействия. Моно-, би- и тримолекулярные реакции — это реакции первого, второго и третьего порядка соответственно. Верно ли обратное утверждение?

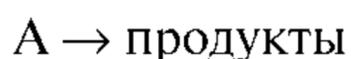
4.4.2. Односторонние реакции

Некоторые реакции в определенных условиях протекают лишь в одном направлении до практически полного исчезновения исходных веществ, т. е. равновесие в них очень сильно смещено в сторону образования продуктов. Такие реакции называются **кинетически необратимыми** или **односторонними**.

К односторонним реакциям *первого порядка* относятся в основном реакции разложения:



В общем случае уравнение реакции первого порядка можно записать в виде:



Если в начальный момент времени ($t = 0$) концентрация вещества А равна a , а через некоторое время она уменьшилась на x , в любой момент времени скорость реакции:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = k(a - x)$$

Если записать это выражение в виде дифференциального уравнения и проинтегрировать его, получим кинетическое уравнение реакции первого порядка:

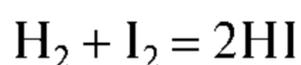
$$\ln \frac{a}{a - x} = kt$$

или

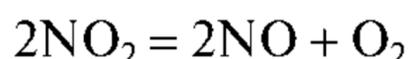
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

Из последнего уравнения видно, что размерность константы скорости реакций первого порядка соответствует обратному времени (t^{-1}) и ее можно выражать в с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} и т. д. (в зависимости от выбранной размерности скорости). Концентрации вещества входят в кинетическое уравнение в виде отношения, поэтому их можно выражать в любых одинаковых единицах — это не повлияет на численное значение константы скорости реакции.

К реакциям *второго порядка* относятся, например, реакция образования иодоводорода в газовой фазе

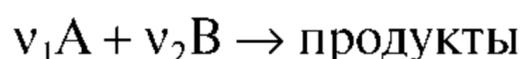


и реакция разложения оксида азота(IV)



По второму порядку протекают элементарные бимолекулярные реакции с участием атомов и свободных радикалов; к этим реакциям относятся промежуточные стадии многих химических реакций.

Запишем схему реакции второго порядка:



Если в начальный момент времени ($t = 0$) концентрации веществ А и В равны a и b соответственно и через некоторое время t концентрация А уменьшилась на x , скорость реакции:

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = k(a - x) \left(b - \frac{v_2}{v_1} x \right)$$

Проинтегрировав соответствующее дифференциальное уравнение, можно получить кинетическое уравнение реакции второго порядка:

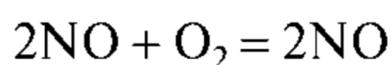
$$\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = kt$$

или

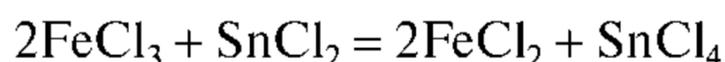
$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

Видно, что в размерность константы скорости реакции второго порядка входят величины, обратные времени и концентрации, т. е. на численное значение константы скорости влияет выбор ее размерности.

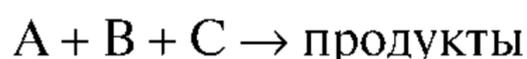
Известны также реакции *третьего порядка*, например газофазная реакция окисления оксида азота(II)



и реакция восстановления хлорида железа(III), протекающая в растворе



Уравнение реакции третьего порядка можно записать в общем виде:



В простейшем случае, когда исходные концентрации всех реагентов одинаковые, т. е. $c_{\text{A}} = c_{\text{B}} = c_{\text{C}} = a$, скорость этой реакции:

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = k(a-x)^3$$

После интегрирования соответствующего дифференциального уравнения получим:

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

В общем случае, когда реагенты имеют разные исходные концентрации a , b , c , скорость реакции:

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

Проинтегрировав соответствующее дифференциальное уравнение, получим кинетическое уравнение реакции третьего порядка:

$$k = \frac{1}{t(a-b)(b-c)(c-a)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right]$$

Для реакции первого порядка, в соответствии с ее кинетическим уравнением, выполняется линейная зависимость логарифма концентрации от времени. Для реакции второго порядка такая зависимость наблюдается в координатах $1/(a-x) - t$. Аналогичный график можно построить для реакции третьего порядка. Для определения общего порядка реакции строят графики в различных координатах (используя экспериментальные

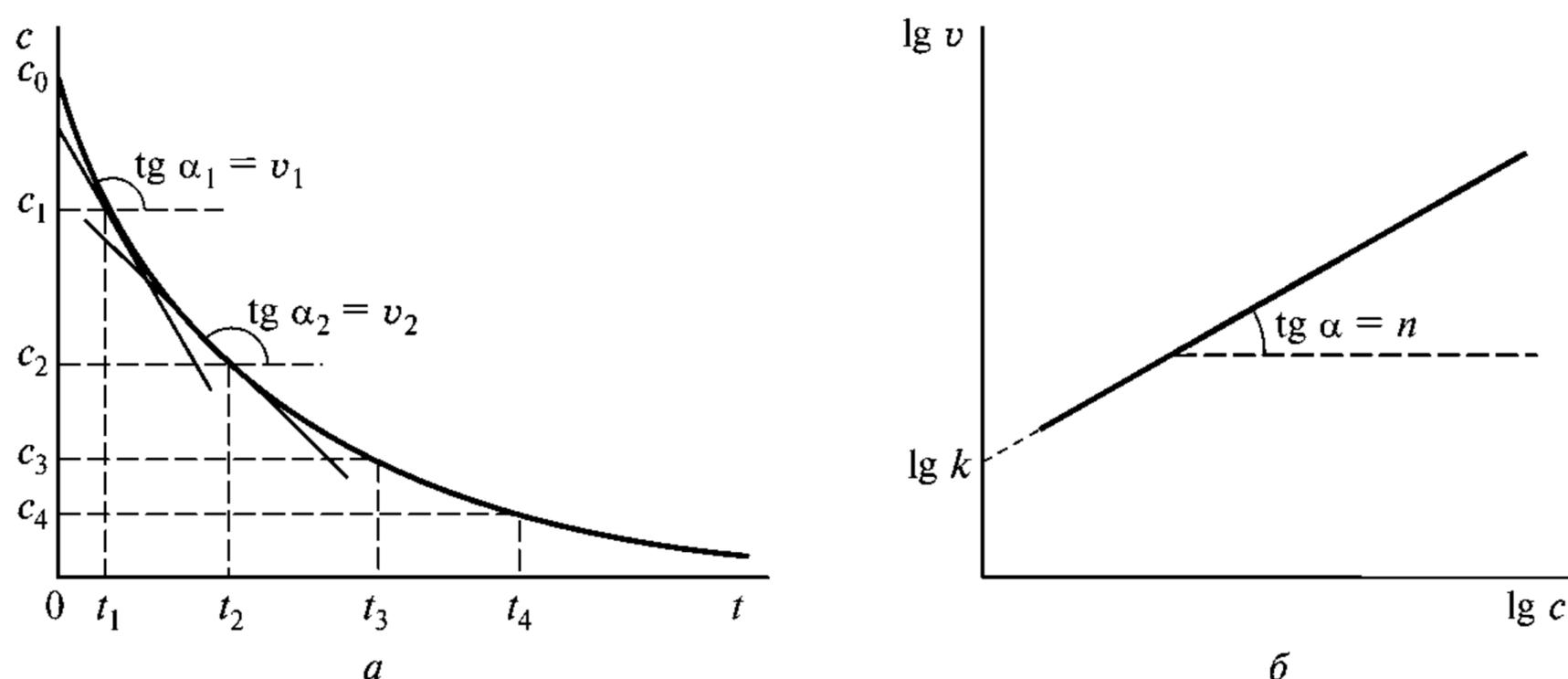


Рис. 4.7. Определение скорости реакции (а), а также порядка и константы скорости реакции (б) графическим методом

данные о концентрации одного из участников реакции — реагента или продукта — в разные моменты времени) с тем, чтобы получить линейную зависимость.

Для определения порядка реакции по реагенту также можно использовать графический метод. Скорость реакции n -го порядка по рассматриваемому веществу равна

$$v = kc^n$$

или

$$\lg v = \lg k + n \lg c$$

где c — текущая концентрация реагирующего вещества.

Для определения порядка сначала строят график зависимости концентрации от времени. Проводят касательные к кривой в точках, соответствующих различным моментам времени t_1, t_2, \dots , и находят по тангенсу угла их наклона скорости реакции v_1, v_2, \dots (рис. 4.7, а). Затем строят график зависимости логарифма скорости от логарифма концентрации (c_1, c_2, \dots): согласно последнему уравнению, это прямая, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции, а отсекаемый на оси ординат отрезок — логарифму константы скорости (рис. 4.7, б).

Существуют также другие методы определения порядка реакции; как правило, для этого необходимо сочетать несколько методов.

Вопросы

4.29. Как определить порядок реакции, если концентрации одного или нескольких реагентов не меняются во времени?

4.30. Напишите в общем виде кинетическое уравнение реакции n -го порядка.

4.4.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

Повышение температуры, как правило, приводит к увеличению константы скорости реакции. Согласно **правилу Вант-Гоффа**¹ температурный коэффициент скорости γ , равный отношению констант скорости реакции при температурах T и $(T + 10)$, изменяется в пределах от 2 до 4:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$$

При изменении температуры от T до $(T + 10n)$, где n может быть положительным или отрицательным, целым или дробным числом, можно определить температурный коэффициент γ следующей формулой:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+10n}}{k_T}$$

Правило Вант-Гоффа приближенное, оно получено эмпирически. Температурный коэффициент зависит от температурного интервала: при высоких температурах $\gamma \rightarrow 1$. Поэтому это правило можно использовать только для полуколичественных оценок в области сравнительно низких температур.

Более точно зависимость константы скорости от температуры передается **уравнением Аррениуса**:

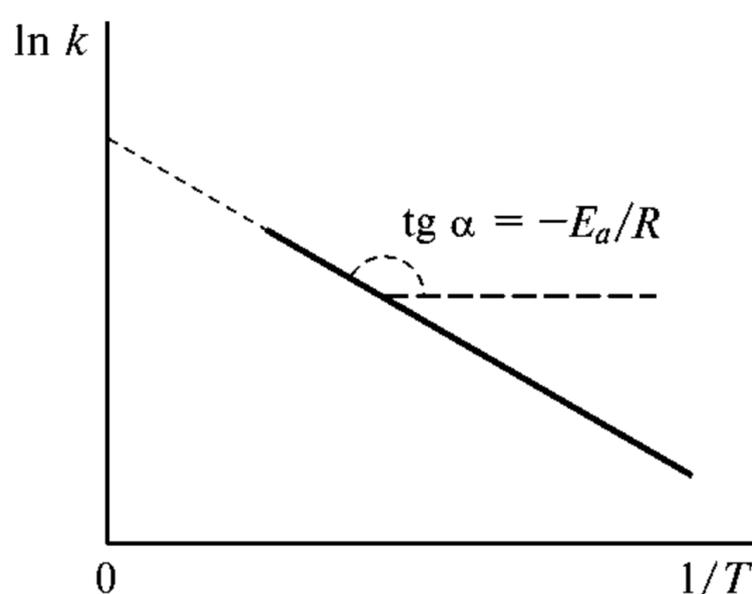
$$\ln k = -\frac{B}{T} + C$$

где B и C — постоянные, характерные для данной реакции и не зависящие от температуры.

Уравнение Аррениуса также было получено эмпирически, но затем оно получило и теоретическое обоснование.

При выводе уравнения Аррениус предположил, что в реакцию вступают не все молекулы, а лишь те, которые находятся в *активном состоянии*. Чтобы реакция стала возможной, вся система, содержащая множество частиц, должна обладать некоторой минимальной энергией и характеризоваться подходящей пространственной ориентацией этих частиц. В случае обычных гомогенных реакций минимальную энергию, которая необходима для перевода 1 моль молекул из обычного состояния в активную реакционноспособную форму, называют **энергией активации** E_a . Эта величина соответствует разности между средней энергией реагирующих частиц и всех

¹ ВАНТ-ГОФФ Якоб Хендрик (1852–1911) — голландский химик, один из основоположников физической химии и стереохимии. Первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 г.).

Рис. 4.8. График зависимости $\ln k$ от $1/T$

частиц, имеющихся в так называемой «системе реагенты — продукты» (термин ввел в 1920-х гг. Толмен¹).

Константа скорости реакции связана с энергией активации:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

или, считая коэффициент A равным e^C , после логарифмирования получим:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C$$

Как видно из этого уравнения, логарифм константы скорости — линейная функция обратной температуры (T^{-1}). Поэтому для экспериментального определения E_a находят константы скорости реакции при нескольких температурах и строят график зависимости в координатах $\ln k - 1/T$ (рис. 4.8). Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен константе C , а энергия активации вычисляется из тангенса угла наклона прямой.

Если известны константы скорости реакции при двух температурах T_1 и T_2 , энергию активации можно вычислить по формуле:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

Вопросы

4.31. Для каких частиц — молекул, атомов или свободных радикалов — энергия активации реакции больше?

4.32. Всегда ли повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции?

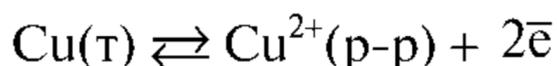
¹ ТОЛМЕН Ричард Чейз (1881–1948) — американский физик-математик и физикохимик; исследования в области статистической механики.

4.5. Направление окислительно-восстановительных реакций

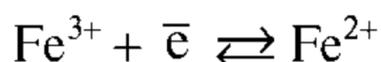
4.5.1. Гальванические элементы и окислительно-восстановительные электроды

Любой самопроизвольный процесс может быть источником работы, но только при его проведении в соответствующем устройстве. В ходе окислительно-восстановительной реакции (ОВР), протекающей в пробирке, колбе, химическом реакторе и т. д., непосредственный перенос электронов от восстановителя к окислителю не сопровождается совершением работы. В гальваническом элементе, где процессы восстановления окислителя и окисления восстановителя разделены (протекают на разных электродах), а электроны переходят от восстановителя к окислителю не напрямую, а через металлический проводник, соединяющий электроды (рис. 4.2), ОВР служит источником электрической работы.

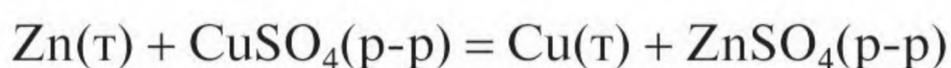
Проще всего для осуществления окислительно-восстановительного процесса опустить пластинку металла (электрод) в раствор соли того же металла (электролит). Так, если опустить в раствор сульфата меди обезжиренную и очищенную от оксидной пленки медную пластинку или проволоку, на поверхности медного электрода происходит обратимый процесс:



При этом на медной пластинке (электроде) возникает отрицательный электрический потенциал, так как, если исходная концентрация катионов меди(II) в растворе (вблизи поверхности электрода) была небольшой, катионы меди переходят из металла в раствор, а электроны остаются в металле. В результате электрический потенциал поверхности металла становится более отрицательным, переход катионов в раствор (точнее — в приэлектродную область) замедляется, и через некоторое время устанавливается **электродное равновесие** при некотором потенциале электрода, который определяется первоначальной концентрацией катионов меди(II) в растворе (изменение их концентрации в результате описанного процесса пренебрежимо мало). При увеличении исходной концентрации потенциалобразующих ионов в растворе потенциал металла (после установления равновесия) становится менее отрицательным. Если от электрода, находящегося в равновесии с раствором, отводить электроны, металлический электрод (например, медный) растворяется, если же подводить электроны — происходит электроосаждение этого металла из раствора. Электроды, обратимые по отношению к катиону, называют **электродами первого рода**. Известны также **электроды второго рода**, обратимые по отношению к аниону, и так называемые «**окислительно-восстановительные электроды**», на которых может протекать, например, следующая полуреакция:



Один из первых гальванических элементов в 1836–1840 гг. независимо друг от друга изобрели английский физик и химик Джон Фредерик Даниель и русский физик Борис Семенович Якоби. Гальванический элемент Даниеля—Якоби состоит из медного и цинкового электродов, между которыми находится пористая перегородка (диафрагма), как правило, из стеклоткани. Эта перегородка проницаема для ионов, но препятствует смешению растворов сульфатов меди и цинка; она предотвращает осаждение меди непосредственно на цинковом электроде. Электроды соединены металлическим проводником, по которому поток электронов движется от цинкового электрода к медному. На цинковом электроде происходит растворение цинка, а на медном — осаждение меди. Таким образом, в элементе Даниеля—Якоби протекает следующая ОВР:



При этом направление движения электронов в проводнике, соединяющем электроды, оказывается обратным тому, которое принято в физике за направление электрического тока — «от плюса к минусу». Поэтому потенциал цинкового электрода оказывается отрицательным по отношению к медному электроду. Разность потенциалов $\Delta\phi$ двух электродов (при стремящейся к нулю силе тока в проводнике) называют **электродвижущей силой (ЭДС)** гальванического элемента (обозначается $\Delta\phi$ или ΔE). Ее измеряют либо с помощью высокоомного вольтметра, либо так называемым «компенсационным методом». При использовании компенсационного метода ЭДС элемента компенсируется противоположно направленной внешней ЭДС (с известным значением); отсутствие электрического тока в проводнике (указывающее на полную компенсацию ЭДС) фиксируют с помощью чувствительного гальванометра.

Выражение первого закона термодинамики

$$\Delta U = Q - W$$

включает все виды работ, производимые системой. В реакциях, протекающих в гальванических элементах, совершается работа расширения (сжатия) и электрическая работа:

$$W = W_{\text{расш}} + W_{\text{э}}$$

В этом случае первый закон термодинамики при $p, T = \text{const}$ можно выразить уравнением:

$$\Delta U = Q - p\Delta V - W_{\text{э}}$$

Учитывая, что

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

получим

$$\Delta H = Q - W_{\text{э}}$$

Это уравнение показывает, что при совершении системой электрической работы теплота реакции Q не равна изменению энтальпии (и, соответственно, тепловому эффекту реакции), а отличается от него на величину $W_{\text{э}}$. Подставив последнее выражение в соотношение для энергии Гиббса и заменив энтропийный член $T\Delta S$ на теплоту обратимого процесса, протекающего в гальваническом элементе ($Q_{\text{обр}}$), можно записать следующее выражение:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q - W_{\text{э}} - T\Delta S = Q - W_{\text{э}} - Q_{\text{обр}}$$

Отсюда видно, что по величине электрической работы $W_{\text{э}}$ можно определить энергию Гиббса реакции, проводимой в гальваническом элементе в термодинамически обратимых условиях (при $Q = Q_{\text{обр}}$):

$$\Delta_r G = -W_{\text{э}},$$

т. е. электрическая работа, совершенная системой при протекании самопроизвольного процесса, всегда положительна и равна убыли энергии Гиббса.

Электрическая работа $W_{\text{э}}$ определяется по формуле:

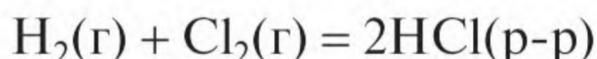
$$W_{\text{э}} = nF\Delta\phi$$

где n — число электронов, перенесенных от восстановителя к окислителю; F — постоянная Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; $\Delta\phi$ — ЭДС системы (в вольтах).

Поэтому можно записать:

$$\Delta_r G = -W_{\text{э}} = -nF\Delta\phi$$

При самопроизвольном протекании ОВР ($\Delta_r G < 0$) $nF\Delta\phi > 0$, следовательно, и $\Delta\phi > 0$, поэтому наличие ЭДС ($\Delta\phi > 0$) также можно считать критерием самопроизвольного протекания ОВР. Чтобы измерить $\Delta\phi$ конкретной реакции, необходимо одновременно провести полуреакции окисления и восстановления, обеспечив их разделение на двух разных электродах, которые связаны между собой проводником (так называемой «внешней электрической цепью») и раствором, проводящим электрический ток («внутренней цепью»). Например, для измерения $\Delta\phi$ реакции



проводят полуреакции окисления и восстановления на пространственно разделенных катоде и аноде (платиновых электродах; рис. 4.9):



В этой реакции Cl_2 — окислитель, а H_2 — восстановитель, т. е. H_2 отдает на катоде электроны и, окисляясь, переходит в раствор в виде ионов H_3O^+ . Электроны по внешней электрической цепи поступают на другой электрод

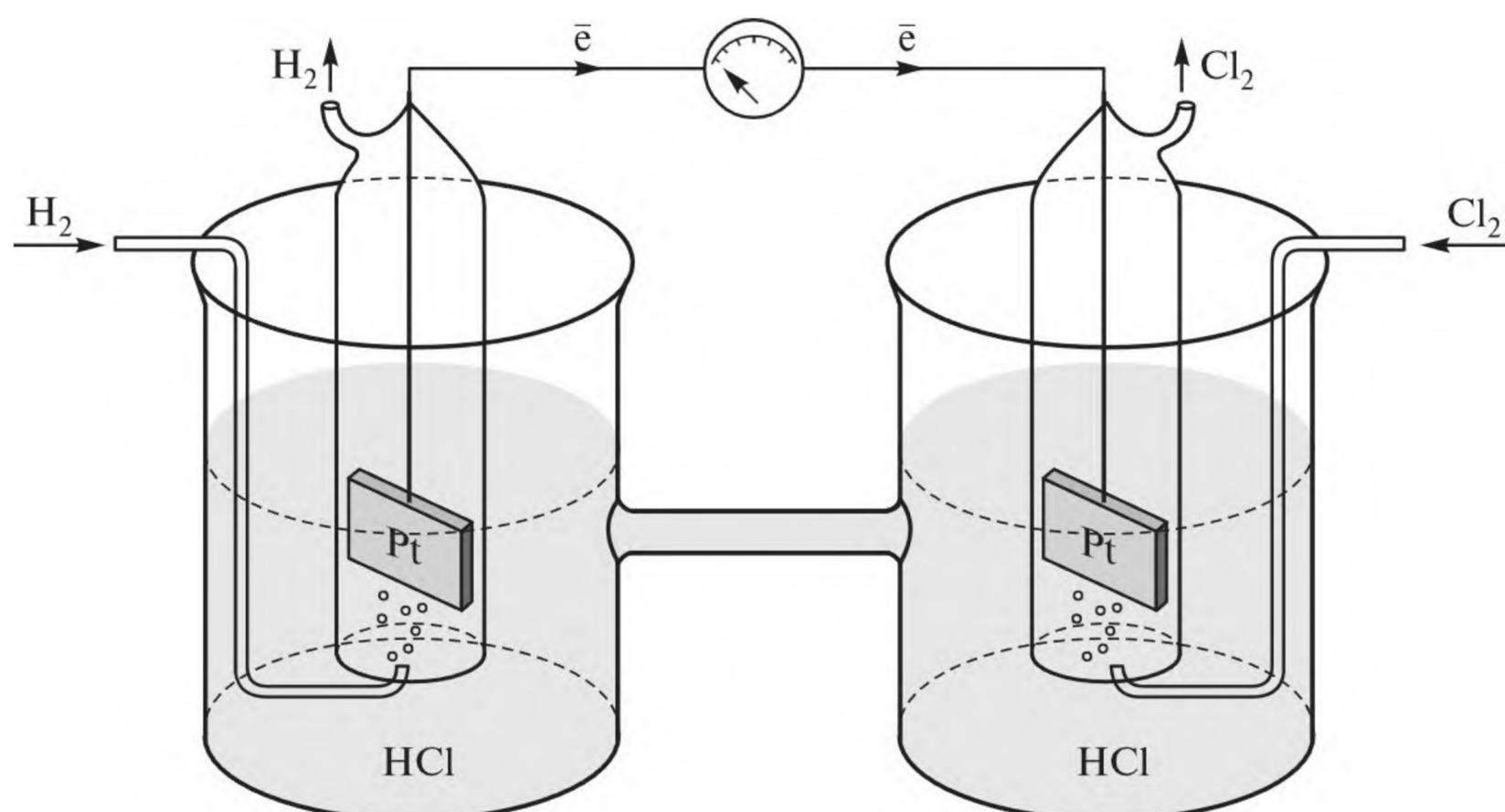


Рис. 4.9. Схема измерения ЭДС окислительно-восстановительной реакции водорода с хлором: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{р-р})$

(анод), где соединяются с адсорбированными молекулами Cl_2 , которые восстанавливаются до ионов Cl^- и переходят в раствор в виде ионов Cl^- . Таким образом, в растворе (внутренняя цепь) имеются два вида переносчиков заряда — ионы H_3O^+ и Cl^- .

В рассмотренном гальваническом элементе потенциал водородного электрода (пары H^+/H_2) более отрицателен, чем у хлорного (пары Cl_2/Cl^-); ЭДС гальванического элемента (ЭДС соответствующей реакции) определяется как разность потенциалов

$$\Delta E = \Delta \varphi = \varphi(^{1/2}\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi(^{1/2}\text{H}^+/\text{H}_2)$$

Вопросы

4.33. Можно ли измерить потенциал электрода?

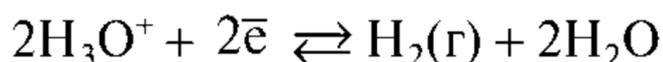
4.34. В элементе Даниеля—Якоби при равных концентрациях (например, 1 моль/л) сульфата меди и сульфата цинка в растворах, разделенных диафрагмой, ЭДС = 1,102 В. Рассчитайте электрическую работу, производимую этим гальваническим элементом.

4.5.2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

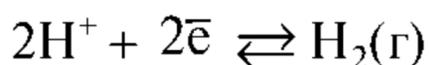
Окислительно-восстановительную способность разных веществ можно сравнивать, измеряя их электродные потенциалы относительно одного и того же электрода, потенциал которого условно можно принять равным нулю. Измерения проводят в стандартных условиях: при концентрации

всех ионов, участвующих в электродных процессах, 1 моль/л, парциальном давлении всех газообразных компонентов, 101325 Па (1 атм) и постоянной температуре (как правило, 298,15 К).

Стандартным электродом сравнения с условным значением потенциала $\varphi^\circ = 0$ (при всех температурах) считают **стандартный водородный электрод (ВЭ)**, на котором протекает полуреакция восстановления:



или, упрощая



Стандартный водородный электрод сделан из платиновой пластины или проволоки, покрытой слоем так называемой «платиновой черни» (мелкозернистого порошка платины), которая погружена в водный раствор сильной кислоты с концентрацией $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ моль/л (рис. 4.10). Через раствор пропускают молекулярный водород, давление которого поддерживают равным 1 атм. При адсорбции на поверхности платины молекулы H_2 распадаются на атомы, которые могут окисляться (отдавать свои электроны платине) и переходить в раствор в виде ионов H_3O^+ . Платиновая чернь имеет развитую поверхность, благодаря чему служит катализатором этого процесса, время контакта молекул H_2 с платиной увеличивается и создаются условия для протекания на электроде окисления атомарного водорода.

Для определения стандартного потенциала любого электрода относительно ВЭ оба электрода соединяют, например, как в элементе Даниеля—Якоби, с помощью стеклянной трубки, заполненной желеобразным

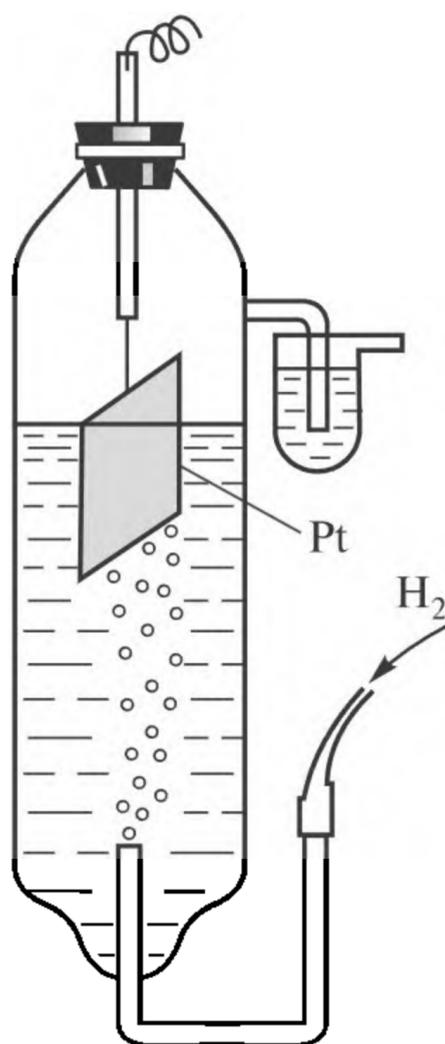
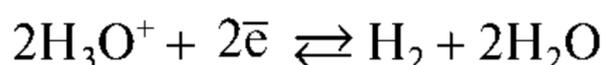


Рис. 4.10. Схема стандартного водородного электрода

раствором хлорида калия (к нему добавлен агар-агар), и измеряют ЭДС созданного таким образом гальванического элемента. Направление полуреакции, протекающей на стандартном водородном электроде, определяется полуреакцией на втором электроде (после замыкания электрической цепи внешним металлическим проводником). Если на водородном электроде (ВЭ) полуреакция



протекает в обратном направлении, то H_2 окисляется, а вещество на смежном электроде восстанавливается. Следовательно, в этом случае стандартный окислительно-восстановительный потенциал рассматриваемого вещества положительный (по сравнению со стандартным электродным потенциалом водорода).

Если полуреакция на ВЭ протекает в прямом направлении, то ионы H_3O^+ восстанавливаются, а вещество на смежном электроде окисляется — его стандартный окислительно-восстановительный потенциал отрицательный (по сравнению с ВЭ).

При измерении стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары «катион металла/металл» (например, Al^{3+}/Al , Zn^{2+}/Zn , Fe^{2+}/Fe , Sn^{2+}/Sn , Pb^{2+}/Pb , Cu^{2+}/Cu , Ag^+/Ag , Au^{3+}/Au и др.) в качестве электрода может использоваться сам металл. Потенциал, измеренный в таких условиях, называют также **электродным потенциалом**.

Потенциалы различных окислительно-восстановительных пар, измеренные (по стандартному водородному электроду) в стандартных условиях при $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 K), приведены в справочных таблицах (см. приложение). Влияние температуры на ОВ-потенциалы невелико, поэтому при температурах $0\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ почти всегда можно использовать табличные значения стандартных потенциалов. При необходимости можно также использовать формулы, описывающие температурную зависимость стандартных потенциалов.

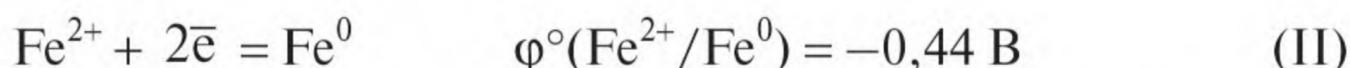
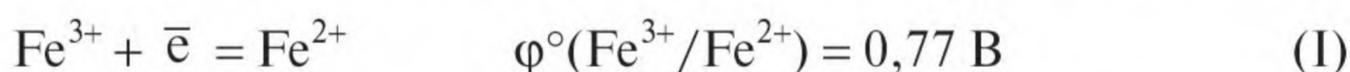
Ряд металлов, расположенных в порядке увеличения стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары «катион металла/металл», называется **электрохимическим рядом напряжений металлов** (ЭХРН; см. приложение):



В стандартных условиях металлы, стоящие в этом ряду левее (с более отрицательным значением φ°), восстанавливают катионы металлов, расположенных правее (с более положительным значением φ°). Металлы, стоящие левее водорода, реагируют с кислотами-«неокислителями» (например, с HCl и $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$), восстанавливая H^+ до $\text{H}_2(\text{г})$; металлы, стоящие правее водорода, в обычных условиях с катионами водорода не реагируют.

Измерить окислительно-восстановительный потенциал некоторых полуреакций восстановления невозможно; его рассчитывают, используя из-

вестные значения окислительно-восстановительных потенциалов других полуреакций с участием того же элемента. Например, по известным значениям окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций:



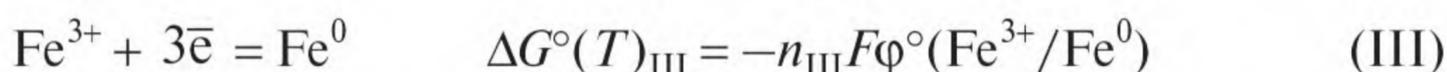
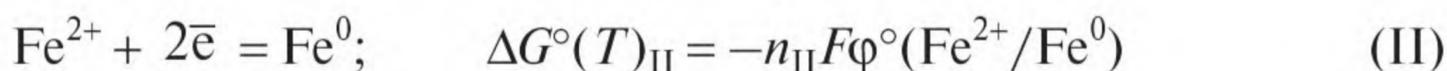
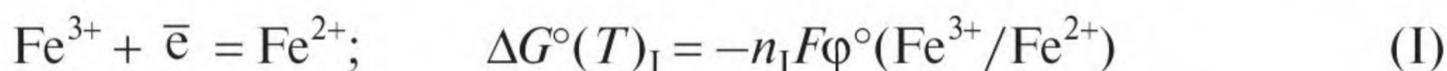
можно рассчитать стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции:



используя уравнение Лютера¹:

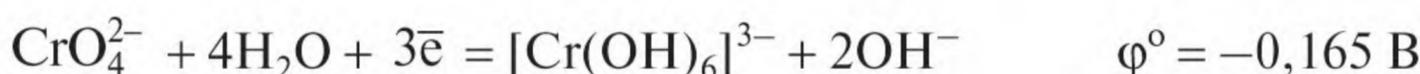
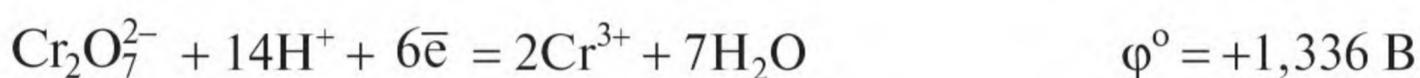
$$\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \frac{\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}{3} = \frac{0,77 + 2(-0,44)}{3} = -0,04 \text{ В}$$

Расчет основан на аддитивности энергии Гиббса ОВР ступенчатого восстановления (энергия Гиббса полуреакции (III) равна сумме энергий Гиббса полуреакций (I) и (II)):



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(T)_{\text{III}} &= -n_{\text{III}}F\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) = \\ &= \Delta G^\circ(T)_{\text{I}} + \Delta G^\circ(T)_{\text{II}} = -n_{\text{I}}F\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{II}}F\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) \end{aligned}$$

Чем больше положительное значение стандартного электродного потенциала окислительно-восстановительной пары, тем сильнее проявляет окислительные свойства окисленная форма (ОФ) этой пары. Рассмотрим в качестве примера полуреакции восстановления окислителей Cl_2 , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} :



Здесь самый сильный окислитель — ион MnO_4^- .

Аналогично, чем ниже значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала, тем больше проявляется тенденция восстановлен-

¹ ЛЮТЕР Роберт Томас Дидрих (1868–1945) — немецкий химик. Известен работами в области электрохимии и фотохимии.

ной формы (ВФ) к окислению. Например, для пары $\text{CrO}_4^{2-} / [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ величина φ° позволяет сделать вывод, что восстановленная форма $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ может легко окисляться. Эта закономерность также хорошо видна, например, в полуреакциях окисления галогенид-ионов и сероводорода до простых веществ:



У пары $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$ значение потенциала самое низкое, следовательно, ее восстановленная форма H_2S легко окисляется, что подтверждается практикой. Иодоводород проявляет восстановительные свойства в меньшей степени. Бром- и хлороводород могут быть восстановителями только в присутствии достаточно сильных окислителей, например KMnO_4 (в кислой среде).

Вопросы

4.35. Напишите несколько уравнений реакций, протекающих между простыми веществами и катионами в водном растворе, используя следующие данные:

М	Li	Zn	Pb	H	Cu	Au
$\varphi^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}), \text{ В}$	-3,1	-0,8	-0,1	0	+0,3	+1,4

4.36. Используя данные о стандартных потенциалах пар $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$, Br_2/Br^- и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (см. приложение), расположите вещества в порядке увеличения их окислительной и восстановительной способности.

4.5.3. Направление окислительно-восстановительных реакций. Критерий

Известно, что на практике не каждая окислительно-восстановительная реакция осуществима. Например, бром легко окисляет катион аммония в кислой среде:



Реакция же окисления катиона аммония катионом железа(III) не идет.

Окислительная способность многих окислителей зависит от кислотности среды. Так, бромат-ион в сильноокислых растворах легко окисляет бромид ион:



но в слабокислой и тем более нейтральной или щелочной средах окисления не происходит. Активность многих восстановителей также зависит от среды.

Самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса. Для определения стандартного значения энергии Гиббса реакции необходимо знать стандартное значение ЭДС ($\Delta\varphi^\circ$) гальванического элемента, на электродах которого соответствующий окислительно-восстановительный процесс протекает термодинамически обратимо:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -W_\varepsilon = -nF\Delta\varphi^\circ$$

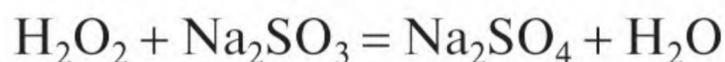
Для большинства окислительно-восстановительных реакций не надо экспериментально определять $\Delta\varphi^\circ$. Эти данные можно рассчитать, пользуясь таблицей значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций с участием соответствующих окислителя и восстановителя.

Чем выше стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражена окислительная способность окисленной формы и тем слабее восстановительная способность сопряженной восстановленной формы. И напротив, чем ниже потенциал, тем больше активность восстановителя и меньше активность окислителя.

Чтобы определить направление ОВР в стандартных условиях, надо сравнить $\varphi_{\text{ок}}^\circ$ (стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, содержащей рассматриваемый окислитель) и $\varphi_{\text{вс}}^\circ$ (стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, содержащей рассматриваемый восстановитель). Если все реагенты находятся в стандартных состояниях, более сильным оказывается окислитель той пары, которая характеризуется более высоким стандартным потенциалом. Другими словами, надо вычислить **стандартную разность окислительно-восстановительных потенциалов $\Delta\varphi^\circ$** :

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi_{\text{ок}}^\circ - \varphi_{\text{вс}}^\circ$$

Если $\Delta\varphi^\circ > 0$ В, реакция в стандартных условиях протекает в прямом направлении; если $\Delta\varphi^\circ < 0$ В, реакция идет в обратном направлении. Например, в реакции



окислитель — H_2O_2 , $\varphi_{\text{ок}}^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ В}$; восстановитель — Na_2SO_3 , $\varphi_{\text{ок}}^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -0,10 \text{ В}$ (см. приложение на сайте издательства). Найдем разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

$$\Delta\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 1,76 - (-0,10) = 1,96 \text{ В}$$

ЭДС этого воображаемого гальванического элемента — положительная величина, поэтому эта реакция в стандартных условиях самопроизвольно протекает в прямом направлении, и энергия Гиббса этой реакции отрицательна.

В кислой среде избыток ионов H^+ способствует связыванию атомов кислорода, освобождающихся при восстановлении кислородсодержащего аниона или при его превращении в аквакатион ($\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), в результате чего окислительные свойства кислородсодержащих анионов усиливаются. Щелочная среда усиливает восстановительные свойства тех веществ, в полуреакциях окисления которых:

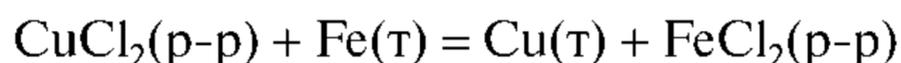
- увеличивается число атомов кислорода в ионе восстановителя ($\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-}$; $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$),
- анион бескислородной кислоты или простое вещество превращается в кислородсодержащий анион ($\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$; $\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$),
- аквакатион или гидроксокомплекс переходит в кислородсодержащий анион ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_6^{3-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$).

В щелочной среде гидроксид-ионы активно «поставляют» атомы кислорода. В кислой и нейтральной среде недостаток атомов кислорода восполняют только молекулы воды, что уменьшает активность перечисленных восстановителей.

Многие термодинамически возможные окислительно-восстановительные реакции на практике неосуществимы из-за кинетических затруднений. Например, реакция окисления катиона аммония в кислой среде катионом железа(III), для которой $\Delta\varphi^{\circ} > 0$ (0,499 В), не идет из-за кулоновского отталкивания катионов окислителя и восстановителя. Аналогично, по причине кулоновского отталкивания анионов, не происходит окисления иодид-ионов нитрат-ионами в кислой среде, хотя для этой реакции также $\Delta\varphi^{\circ} > 0$ (0,420 В). Для проведения этой реакции можно добавить в раствор металлический цинк — он восстанавливает нитрат-ионы до нейтральных молекул слабой азотистой кислоты, которые затем окисляют иодид-ионы.

Вопросы

4.37. Подтвердите возможность протекания реакции (при ст. у.)

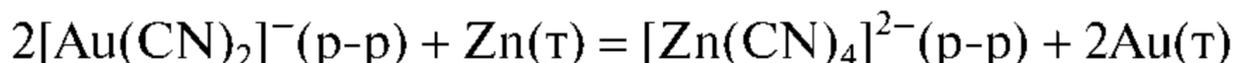


используя значения стандартных потенциалов:

$$\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337 \text{ В}$$

$$\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$$

4.38. Метод вытеснения одного металла другим из раствора широко используется в технологиях получения благородных металлов, в частности золота. Используя справочные данные (см. приложение на сайте издательства), оцените возможность протекания реакции:



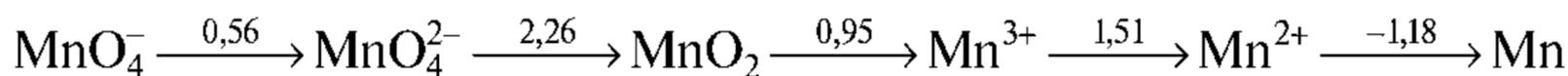
4.39. Возможно ли в кислой среде взаимодействие пероксида водорода: а) с нитритом калия (KNO_2), б) с диоксидом серы (SO_2)? Как эти же вещества ведут себя в стандартных условиях (реагируют между друг с другом или нет)?

4.5.4. Стандартные электродные потенциалы и способы их представления

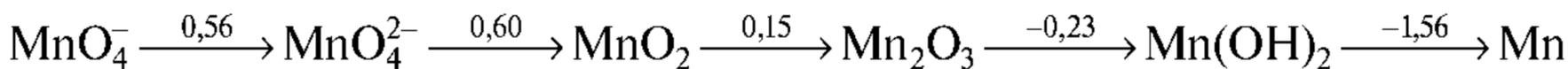
Существует несколько способов представления стандартных электродных потенциалов: справочные таблицы, диаграммы Латимера и диаграммы Фроста.

Диаграмма Латимера (ряд Латимера) содержит стандартные электродные потенциалы полуреакций восстановления различных форм одного элемента. Формулы соответствующих частиц записывают слева направо в порядке уменьшения степени окисления элемента. Например, для марганца они имеют следующий вид:

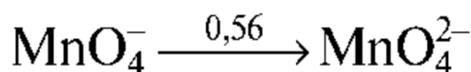
а) в кислой среде (рН 0)



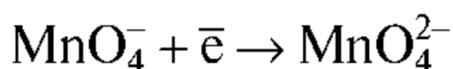
б) в щелочной среде (рН 14)



Фрагмент диаграммы Латимера



означает, что для полуреакции



$\varphi^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}$. На диаграмме показаны частицы, содержащие марганец в различных степенях окисления (присутствующие в водном растворе при данном значении рН). Например, в кислой среде $\text{Mn}(\text{II})$ присутствует в виде ионов Mn^{2+} , а при рН 14 — в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

С помощью диаграммы Латимера можно вычислить электродный потенциал любой окислительно-восстановительной пары заданного элемента. Однако функция φ° не обладает свойством аддитивности: складывать можно только величины $n\varphi^\circ$, пропорциональные ΔG° :

$$nF\varphi^\circ = \Delta G^\circ$$

В общем случае электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны соотношением:

$$n_3\varphi_3^\circ = n_1\varphi_1^\circ + n_2\varphi_2^\circ$$

где φ° — электродный потенциал окислительно-восстановительной пары, n — число электронов, участвующих в процессе восстановления для этой пары (обычно n равно разности степеней окисления атомов элементов окислительной и восстановительной форм).

Диаграммы в координатах «вольт-эквивалент — степень окисления» часто называют **диаграммами Фроста** или **диаграммами окислительных состояний**. Для построения этих диаграмм на оси абсцисс откладывают степени окисления n элемента Э, а на оси ординат — вольт-эквиваленты $n\varphi^\circ$ пары $\text{Э}^n/\text{Э}$.

Рассмотрим построение диаграммы Фроста на примере марганца (рис. 4.11).

Начало координат соответствует условию: $n\varphi^\circ = 0$ для пары Mn^0/Mn^0 при $n = 0$. Для получения координат других точек на диаграмме Фроста стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной

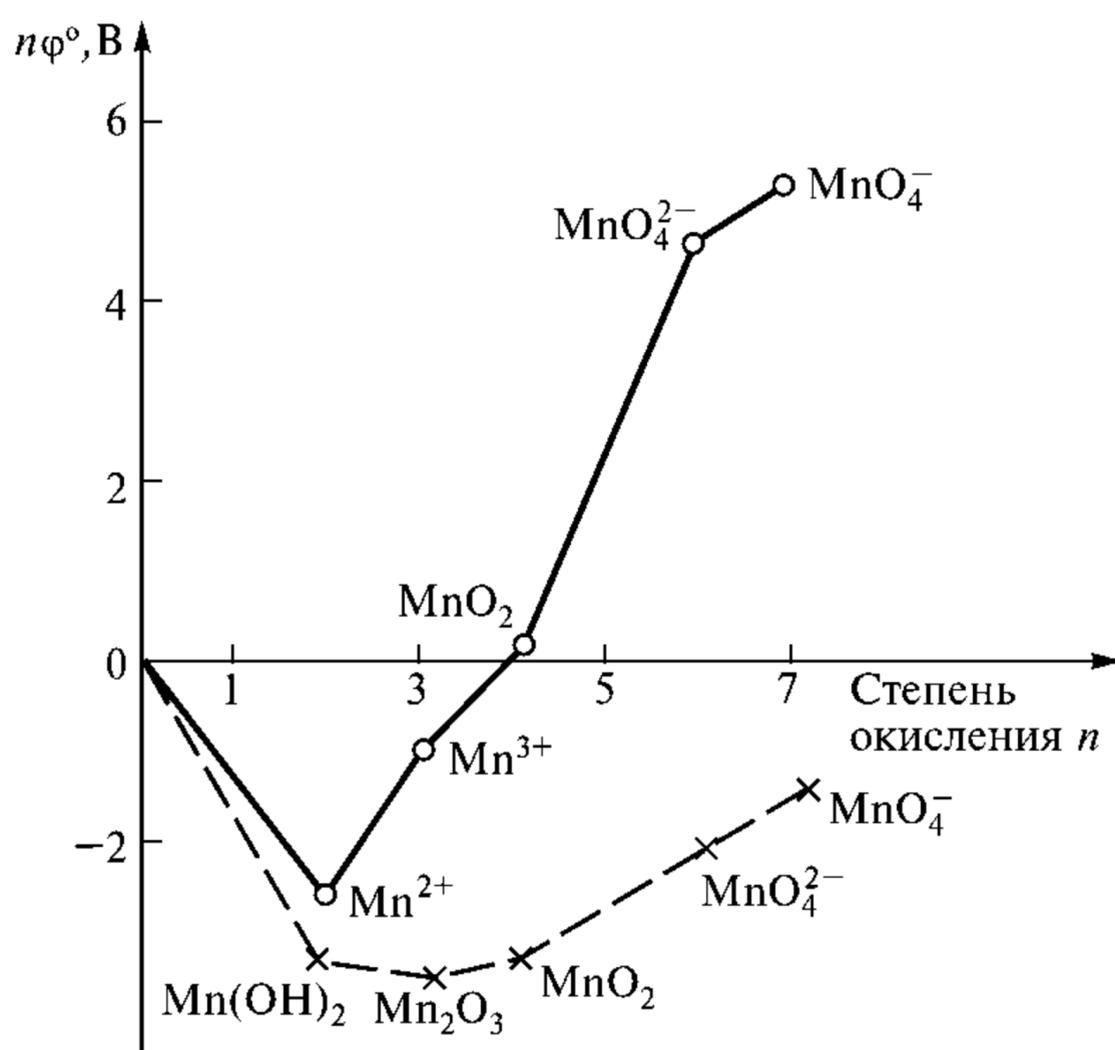


Рис. 4.11. Диаграмма Фроста для марганца: о — при pH ~ 0; х — при pH ~ 14

пары $\mathcal{E}^n / \mathcal{E}$ умножают на степень окисления элемента в окисленной форме. Например, для Mn^{2+} :

$$n\varphi^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0) = -1,18 \cdot 2 = -2,36 \text{ В}$$

Для MnO_2 :

$$n\varphi^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^0) = 0,025 \cdot 4 = 0,10 \text{ В}$$

Величины вольт-эквивалентов для марганца в различных степенях окисления при рН 0 приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Вольт-эквиваленты марганца в различных степенях окисления

Форма	Степень окисления (n)	$\varphi^\circ(\text{Mn}^n/\text{Mn}^0)$	$n\varphi^\circ$
Mn	0	0	0
Mn^{2+}	II	-1,18	-2,36
Mn^{3+}	III	-0,283	-0,85
MnO_2	IV	0,025	0,10
MnO_4^{2-}	VI	0,77	4,62

С помощью диаграммы Фроста удобно характеризовать окислительную способность соединений марганца в различных степенях окисления, например $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ и $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. На диаграмме окислительных состояний (рис. 4.11) тангенс угла наклона линий ($\text{tg } \alpha$) равен стандартному электродному потенциалу соответствующей сопряженной окислительно-восстановительной пары. Видно, что $\text{tg } \alpha_1 = \varphi^\circ(\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}})$ больше, чем $\text{tg } \alpha_2 = \varphi^\circ(\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{II}})$. Следовательно, катион марганца(III) — более сильный окислитель по сравнению с оксидом марганца(IV) (при превращении в $\text{Mn}(\text{II})$).

Кроме того, по минимуму на диаграмме Фроста можно определить наиболее устойчивую степень окисления элемента (при определенной кислотности среды). Для марганца в кислой среде (рис. 4.12, а) минимум соответствует степени окисления (II). Действительно, в кислой среде и при восстановлении всех форм марганца, и при окислении Mn^0 образуются соединения $\text{Mn}(\text{II})$. В щелочной же среде наиболее устойчив $\text{Mn}(\text{III})$, поэтому $\text{Mn}(\text{OH})_2$ легко окисляется, например, при контакте с кислородом воздуха, образуя Mn_2O_3 (см. рис. 4.11).

По диаграмме Фроста можно также определить неустойчивую форму элемента, склонную к диспропорционированию: координата соответствующей точки находится выше линии, соединяющей соседние точки (рис. 4.12, б), и для реакции диспропорционирования $\Delta_r G^\circ < 0$. Если же точка, соответствующая окислительному состоянию, находится ниже линии, соединяющей соседние точки (рис. 4.12, в), возможно протекание реакции

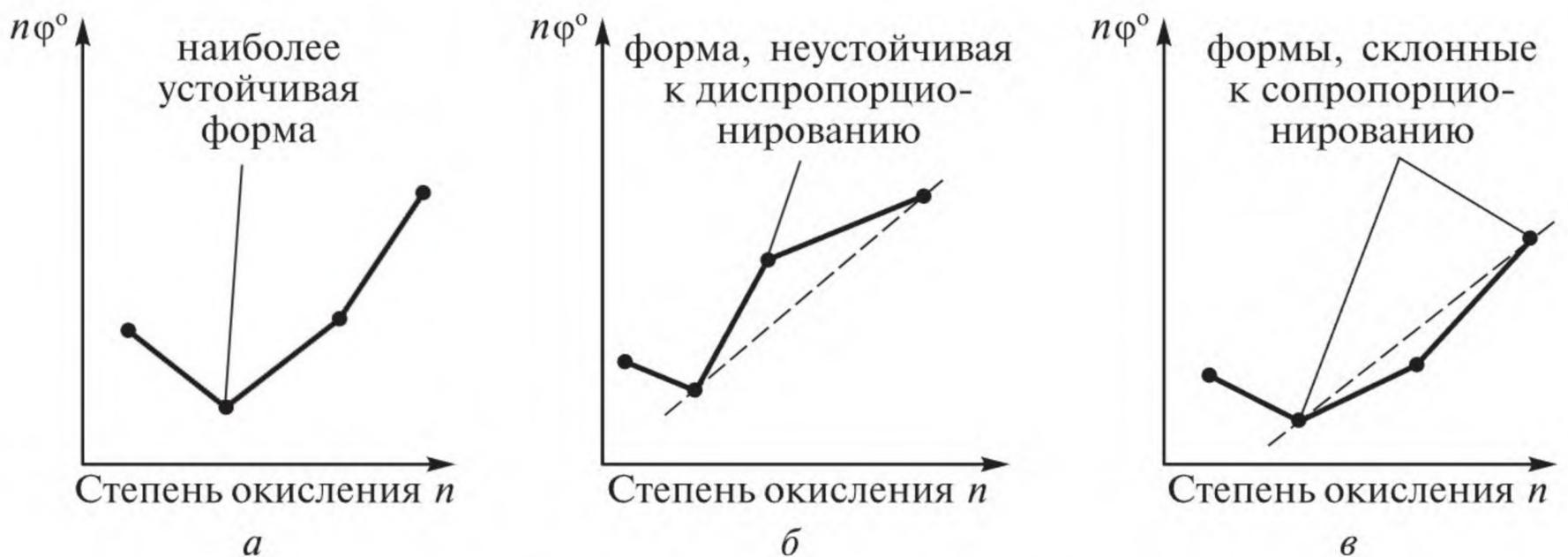


Рис. 4.12. Диаграммы Фроста

сопропорционирования, продукт которой содержит элемент в соответствующей степени окисления (для такой реакции также $\Delta_r G^\circ < 0$).

Таким образом, диаграммы Фроста помогают сравнивать окислительно-восстановительные свойства различных форм элементов.

Вопросы

4.40. По диаграмме Латимера определите $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$.

4.41. Составьте диаграммы Фроста для серы и селена (при pH 0). Сравните окислительную и восстановительную способность соединений серы и селена, а также устойчивость этих соединений.

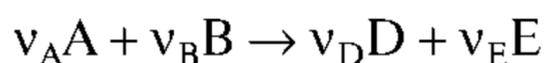
5 Химическое равновесие

Химическое равновесие — одно из основных понятий общей и неорганической химии. Слово «равновесие» означает состояние покоя, сбалансированность всех действующих сил.

5.1. Условие равновесия

5.1.1. Основные положения

Химические реакции делят на обратимые и практически необратимые (в зависимости от полноты их протекания). Если реакция

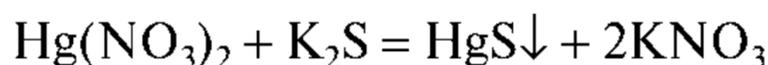


протекает в прямом направлении до конца, говорят, что реакция необратима. Реагенты, взятые в стехиометрических количествах (т. е. $n_A/v_A = n_B/v_B$), в необратимой реакции израсходуются полностью. При произвольном соотношении количеств реагентов полностью израсходуется только один из них (например, реагент А, если $n_A/v_A < n_B/v_B$). Если химическое взаимодействие между продуктами необратимой реакции невозможно

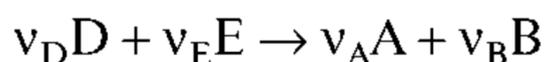
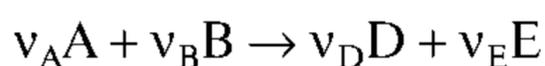


реакцию иногда называют *односторонней*.

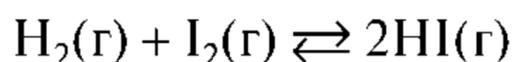
Пример необратимой реакции — взаимодействие нитрата ртути(II) и сульфида калия в водном растворе. В этой реакции образуется практически нерастворимое вещество сульфид ртути(II), поэтому говорят, что эта реакция протекает только в прямом направлении:



В случае обратимой реакции и реагенты, и продукты могут взаимодействовать между собой, т. е. реакция идет как в прямом, так и в обратном направлениях:



В этой реакции нельзя получить 100%-й выход продуктов. Пример такой реакции — взаимодействие газообразных водорода и иода:



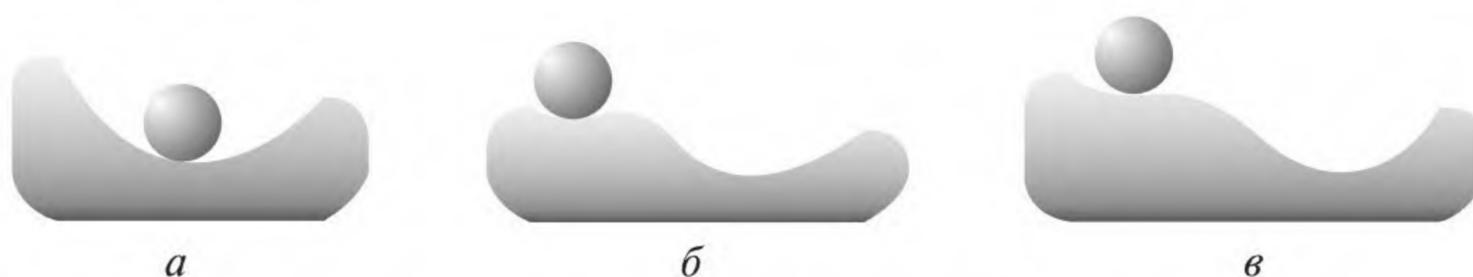


Рис. 5.1. Механические модели истинного (а) и метастабильных (б и в) равновесий

Обратимые реакции называют также *двусторонними*.

При $V, T = \text{const}$ или $p, T = \text{const}$ неизменность состава системы во времени — это необходимый, но еще не достаточный признак установления химического равновесия. Реакция может протекать с очень малой (практически нерегистрируемой) скоростью. В определенных условиях (например, при низкой температуре и в отсутствие катализатора) скорость реакции может оказаться даже равной нулю; в этом случае говорят, что система находится в **метастабильном неустойчивом состоянии**. Понятие «метастабильного равновесия» можно наглядно показать на примере из механики (рис. 5.1): положение шарика на дне ямки (а) соответствует истинному равновесию, а в углублении (б) или на площадке (в), расположенных на стенке ямки, — метастабильному.

Рассмотрим более подробно признаки истинного химического равновесия и метастабильных состояний (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Признаки истинного химического равновесия и метастабильных состояний

Признаки истинного химического равновесия	Признаки метастабильного химического равновесия
В отсутствие внешних воздействий химический состав системы остается неизменным	
При внешнем воздействии (изменение V, p или T) система переходит в другое состояние	
При прекращении внешнего воздействия (возвращение V, p или T к первоначальным значениям) система возвращается в исходное (равновесное) состояние. Аналогия с шариком (рис. 5.1) — он всегда возвращается на дно ямки	Возвращение метастабильной системы в исходное состояние не обязательно. Аналогия с шариком (рис. 5.1) — шарик может скатиться с площадки вниз в ямку, а может не скатиться
Малое внешнее воздействие на систему вызывает малое изменение состояния (в частности, малое изменения состава)	Малое внешнее воздействие на систему может вызвать значительное изменение состояния (в частности, значительное изменение состава)
Состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию; в этом состоит главное отличие истинного химического равновесия от метастабильных состояний	Состояние системы зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию

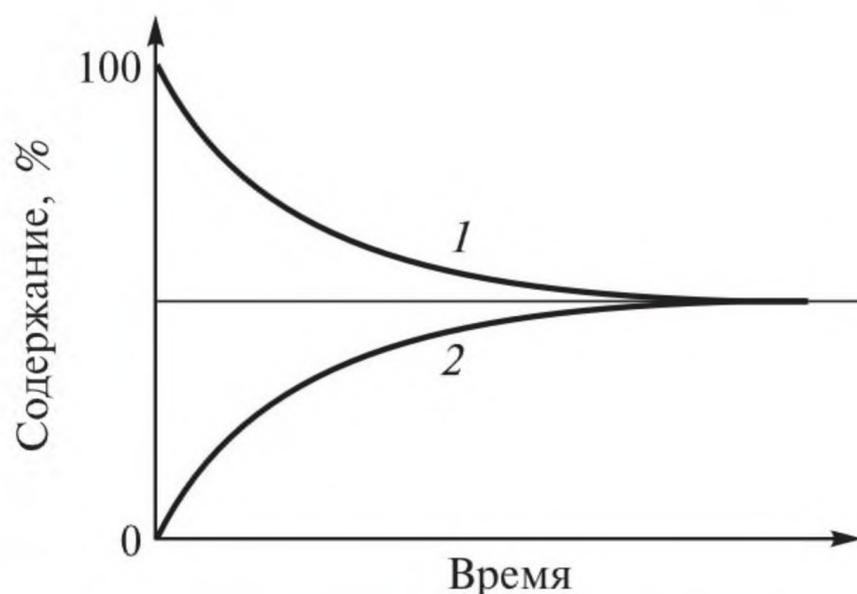
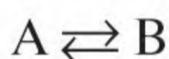


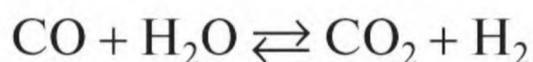
Рис. 5.2. Степень превращения реагентов **A** (кривая 1) и **B** (кривая 2) в обратимой реакции (при установлении химического равновесия)

При истинном химическом равновесии (рис. 5.2):



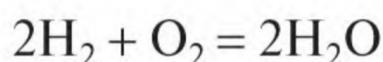
В качестве исходного можно взять или вещество **A** (кривая 1), или **B** (кривая 2); выход продукта (вещества **B** или **A** соответственно) в обоих случаях одинаков.

Рассмотрим, чем различаются истинное равновесие и метастабильное состояние на примере двух реакций. В равновесной системе



содержащей монооксид углерода, воду, диоксид углерода и водород, при 810 °С все вещества содержатся в эквимольных количествах, т. е. количество любого из этих четырех веществ в любом объеме реакционной смеси одно и то же, другими словами, концентрация одинакова. При повышении температуры количества диоксида углерода и водорода в смеси (и их концентрации) увеличатся, а количества и концентрации монооксида углерода и воды уменьшатся. Это означает, что равновесие сместится вправо. Но если температуру вновь понизить до 810 °С, все концентрации вернуться к прежним значениям. Это пример *истинного химического равновесия*.

Рассмотрим другой пример — смесь водорода и кислорода. При комнатной температуре смесь этих газов может сохраняться без изменений неограниченно долго, но вот если ее нагреть или внести в нее катализатор (платину), произойдет взрыв и образуется вода:



По охлаждению или удалении катализатора вода не превратится обратно в водород и кислород. Поэтому говорят, что смесь водорода и кислорода находится в *метастабильном состоянии*.

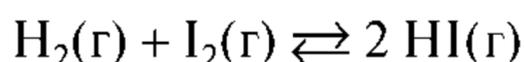
При химической реакции изменяются параметры системы: при $p, T = \text{const}$ — химический состав, а в общем случае и объем; при $V, T = \text{const}$ — состав, а в общем случае и давление. Эти изменения сопровождаются также выделением или поглощением тепла. Однако через некоторое время изме-

нения прекращаются, и в системе устанавливается новое химическое равновесие. При этом концентрации всех присутствующих в системе веществ достигают равновесных (для этих условий) значений и перестают изменяться.

Вопросы

5.1. Приведите примеры необратимой и обратимой реакций.

5.2. Зависит ли состав равновесной системы



от состава исходной реакционной смеси?

5.1.2. Химический потенциал

Согласно первому закону термодинамики (с учетом различных видов работы),

$$\Delta U = Q - A_{\text{расш}} + E$$

где E — все виды работы, кроме работы расширения $A_{\text{расш}}$. Для обратимого процесса

$$\Delta U = T\Delta S - A_{\text{расш}} + E = T\Delta S - p\Delta V + E$$

При постоянном внешнем давлении часть внутренней энергии системы, способная превращаться в полезную работу E (в том числе использоваться для перераспределения частиц, т. е. для химического превращения), равна

$$E = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta G$$

Это обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики (для систем, в которых идут химические реакции).

Для описания систем с переменным числом частиц (изменяющимся по мере протекания химической реакции) используют термодинамическую функцию, которую называют **химическим потенциалом**.

В случае системы, состоящей из i компонентов, **химический потенциал** μ_i определяется как изменение внутренней энергии системы U при добавлении в систему бесконечно малого количества i -го компонента (в моль) при постоянных объеме V , энтропии S и количествах всех остальных компонентов n_j ($j \neq i$). В общем случае химический потенциал может быть определен как изменение любого потенциала термодинамической системы при соответствующих постоянных параметрах: изменение энергии Гиббса G при постоянных давлении p , температуре T и n_j ; изменение энергии Гельмгольца F при постоянных V , T и n_j ; изменение энтальпии H при постоянных S , p и n_j :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j}$$

Химический потенциал зависит как от концентрации i -го компонента, так и от фазового состояния и концентрации других компонентов системы (фазы). Стандартный химический потенциал μ_i° i -го компонента относят к стандартным условиям $p_i = 1$ атм, $c_i = 1$ моль/л.

Можно записать, что

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i$$

В открытой системе может протекать самопроизвольный процесс при

$$\sum \mu_i \Delta n_i < 0$$

Система находится в равновесии, если

$$\sum \mu_i \Delta n_i = 0$$

При

$$\sum \mu_i \Delta n_i > 0$$

протекание процесса невозможно.

В смеси идеальных газов μ_i зависит лишь от концентрации компонента и от температуры:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента в смеси, R — универсальная газовая постоянная, μ_i° — значение μ_i при $p_i = 1$ атм.

Вопросы

5.3. Объясните причину самопроизвольного смешения двух идеальных газов, используя понятие химического потенциала.

5.4. Что можно сказать о химических потенциалах жидкой воды и льда при различных температурах?

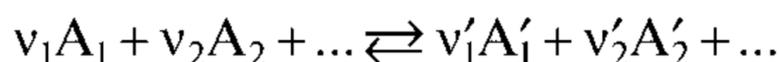
5.1.3. Уравнение изотермы химической реакции

Рассмотрим связь между условием равновесия системы и ее химическими потенциалами. Состоянию равновесия соответствует минимум свободной энергии системы ($dG = 0$), поэтому

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

Это выражение можно использовать для вывода соотношения между парциальными давлениями (или концентрациями) компонентов в равновесной смеси.

Рассмотрим закрытую систему, в которой протекает химическая реакция



В закрытой системе изменение количества одного компонента (в моль) вызывает изменение количеств остальных компонентов пропорционально стехиометрическим коэффициентам, взятым с соответствующим знаком («-» для исходных веществ, «+» для продуктов реакции). Таким образом, для приведенной выше реакции выполняется соотношение:

$$-\frac{dn_1}{v_1} = -\frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = d\xi$$

Здесь ξ — так называемая **химическая переменная**, характеризующая реакцию. Поскольку $dn_i = v_i d\xi$, для полного дифференциала G можно записать следующее выражение:

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_1 v_1 d\xi - \mu_2 v_2 d\xi - \dots + \mu'_1 v'_1 d\xi + \mu'_2 v'_2 d\xi + \dots$$

Отсюда

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{P,T} = \sum v_i \mu_i$$

Для системы в состоянии равновесия

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{P,T} = 0$$

Следовательно,

$$\sum v_i \mu_i = 0$$

Используя стандартные химические потенциалы, приходим к выражению:

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \sum v_i \ln p_i = 0$$

Поскольку $\sum v_i \mu_i^\circ = \text{const}$, получаем:

$$\sum v_i \ln p_i = \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT} = \text{const}$$

Для обсуждаемой химической реакции эти выражения можно преобразовать:

$$\ln \frac{p_1^{v'_1} p_2^{v'_2} \dots}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots} = \text{const} = \ln K_p$$

Таким образом, в состоянии равновесия при постоянной температуре произведение парциальных давлений реагентов, взятых в степенях, равных со-

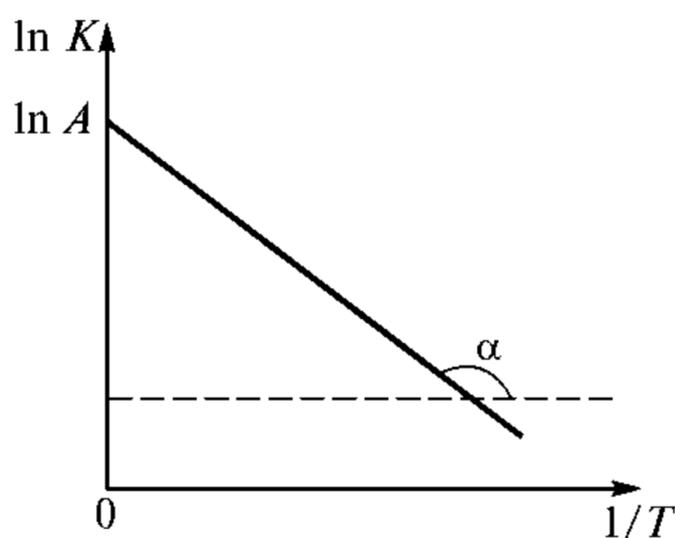


Рис. 5.3. График зависимости $\ln K$ от $1/T$, используемый для определения энтальпии и энтропии ($\alpha = -\Delta H^\circ/R$, $\ln A = \Delta S^\circ/R$)

ответствующим стехиометрическим коэффициентам, постоянно и называется **константой равновесия** K (при постоянном давлении K_p).

Итак, выведено уравнение, называемое **изотермой химической реакции** (*изотермой Вант-Гоффа*) для изобарно-изотермического процесса:

$$\Delta G = RT \sum v_i \ln p_i - RT \ln K_p$$

Уравнение изотермы Вант-Гоффа позволяет определить возможность самопроизвольного протекания реакции в заданных условиях (при температуре T и концентрациях реагентов c_i или парциальных давлениях p_i).

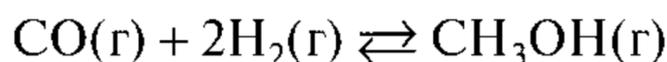
Уравнение изотермы химической реакции можно записать в виде:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Отсюда следует, что в некотором интервале температур (в котором изменения энтальпии и энтропии не зависят от температуры) должна наблюдаться линейная зависимость $\ln K_p$ от обратной температуры. Тангенс угла наклона на соответствующем графике (рис. 5.3) равен $-\Delta H^\circ/R$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\Delta S^\circ/R$.

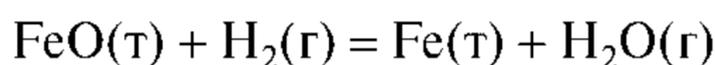
Вопросы

5.5. Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей при 500 К



При 500 К для $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ $\Delta_f G^\circ$ равны $-155,41$ и $-134,20$ кДж/моль соответственно.

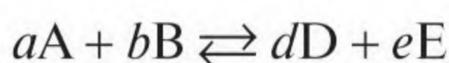
5.6. Определите, в каком направлении пойдет реакция ($T = 460$ К и $p = 1$ атм)



если взято 6 моль FeO , 3 моль H_2 , 3 моль Fe и 6 моль H_2O . Константа равновесия этой реакции при заданной температуре 0,0655.

5.1.4. Степень протекания реакции

В отсутствие внешних полей (электрического, электромагнитного и других) состояние любой закрытой системы, в которой не протекают химические реакции, полностью определяется двумя независимыми переменными. Все остальные параметры (свойства) системы — функции этих независимых переменных (функции состояния). Удобнее всего характеризовать состояние таких систем переменными p и T или V и T . Если в системе при p , $T = \text{const}$ или при V , $T = \text{const}$ (т. е. при заданных независимых переменных) начинается химическая реакция, все свойства системы по мере протекания реакции закономерно изменяются, и состояние системы уже нельзя характеризовать только этими двумя wybranными переменными. Если в системе первоначально присутствуют не только исходные вещества, но и продукты реакции, изменения количеств веществ (Δn_i), участвующих в реакции



определяются соотношениями:

$$\Delta n_A = n_A - n_A^0; \quad \Delta n_B = n_B - n_B^0; \quad \Delta n_D = n_D - n_D^0; \quad \Delta n_E = n_E - n_E^0$$

В ходе реакции вещества расходуются и образуются в стехиометрических соотношениях, поэтому значения Δn_i связаны между собой следующими соотношениями:

$$\frac{-\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{-\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E}$$

Таким образом, задав одно значение Δn_i (или n_i), можно найти количества всех остальных веществ в этот же момент времени. Иначе говоря, если в системе протекает одна реакция, в качестве третьей независимой переменной можно выбрать любой из параметров Δn_i или n_i . Именно так в конце XIX в. Гиббс предложил описывать подобные системы. Недостатки этого подхода — неоднозначность выбора независимой переменной, а также разнообразие форм связи между выбранной независимой переменной и количествами участвующих в реакции веществ (обусловленное стехиометрией реакций). Удобнее использовать величину ξ , введенную Теофилом Де Донде¹ в 1920 г., которую называют **степенью (полнотой) протекания реакции** или **химической переменной**. Она определяется следующими соотношениями:

$$d\xi = \frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_D}{\nu_D} = \frac{dn_E}{\nu_E}$$

Можно принять, что в начальный момент времени $\xi = 0$; тогда интегрирование соотношений типа

$$\begin{aligned} dn_A &= -\nu_A d\xi \\ dn_D &= \nu_D d\xi \end{aligned}$$

¹ ДЕ ДОНДЕ Теофил (1873–1957) — бельгийский физикохимик.

приводит к соотношениям:

$$n_A = n_A^0 - \nu_A \xi; \quad n_B = n_B^0 - \nu_B \xi; \quad n_D = n_D^0 - \nu_D \xi; \quad n_E = n_E^0 - \nu_E \xi$$

Если считать стехиометрические коэффициенты исходных веществ (реагентов) отрицательными числами, для i -го реагента ($i = A, B, D, E$) эти соотношения принимают вид:

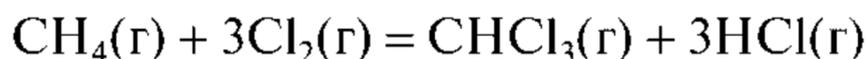
$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}; \quad dn_i = \nu_i d\xi; \quad n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

Если в системе одновременно протекают несколько реакций, каждой из них отвечает своя химическая переменная.

Рассмотрим пределы изменения значения химической переменной ξ при всех возможных состояниях системы, в которой протекает реакция т. е. при бесконечном множестве неравновесных состояний и единственном состоянии химического равновесия. Если первоначально продукты реакции отсутствуют, значения ξ изменяются от нуля до $\xi_{\max} = n_i^0 / \nu_i$ (n_i^0 — начальное количества исходного вещества, взятого в недостатке, а ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента). Если реакция обратима, равновесное значение ξ_{eq} находится в интервале между 0 и ξ_{\max} ; для необратимой реакции $\xi_{eq} = \xi_{\max}$. В общем случае, когда в системе наряду с исходными веществами присутствуют продукты реакции, ξ изменяется в пределах от $\xi_{\min} < 0$ до $\xi_{\max} > 0$. Конкретные значения ξ_{\min} и ξ_{\max} определяются начальными количествами веществ.

Вопросы

5.7. Пусть в системе возможна только одна реакция



и начальные количества веществ равны 1, 3, 2 и 4 моль соответственно. Определите минимальное и максимальное значения химической переменной.

5.8. Как химическая переменная связана со скоростью реакции?

5.2. Закон действующих масс

5.2.1. Развитие представлений

Первые попытки понять закономерности протекания химических реакций относятся ко второй половине XVIII в. Шведский естествоиспытатель Бергман¹ в своих «Таблицах сродства» (1775) показал, что химическое

¹ БЕРГМАН Торберн Улаф (1735–1784) — шведский химик и минералог.

сродство веществ (способность веществ соединяться друг с другом) зависит не только от природы взаимодействующих веществ, но и от температуры.

В самом начале XIX в. французский химик Бертолле¹ в серии статей и книгах «Исследование законов сродства» и «Опыт химической статистики» предложил рассматривать химическую реакцию как подвижное равновесие, возникающее в результате двух противоположно направленных реакций. Он считал, что «силы сродства» (т. е. «силы химического притяжения») зависят не только от природы реагентов и продуктов, их агрегатного состояния и температуры, но и от массы взаимодействующих веществ. По мере протекания реакции и расходования исходных веществ, т. е. уменьшения их массы, «сила сродства» прямой реакции уменьшается, а обратной — увеличивается. Когда эти «силы сродства» уравниваются, устанавливается химическое равновесие. Если увеличить какую-либо «силу сродства» добавлением одного из участвующих в реакции веществ, в системе установится новое равновесие. Пример, подтверждающий эти взгляды, Бертолле, как ему казалось, нашел в природе. Сопровождая в 1799 г. Наполеона в египетской экспедиции², Бертолле обнаружил в Египте отложения твердой соды на берегах соляных озер. Сода (карбонат натрия), по его мнению, образовалась при взаимодействии известняка (карбоната кальция) и поваренной соли (хлорида натрия) именно благодаря тому, что слабое сродство этой реакции было усилено из-за большой массы NaCl. Обычно этот процесс идет в обратном направлении, поэтому выводы Бертолле не показались его современникам убедительными. Кроме того, Бертолле считал, что массы веществ влияют не только на направление реакции, но и на состав образующихся продуктов, что совершенно не согласовывалось с законом постоянства состава веществ, сформулированным к тому времени Прустом³ на основе большого экспериментального материала. В знаменитом споре этих двух великих химиков (1801–1808) Бертолле отстаивал возможность существования соединений переменного состава и проиграл Прусту в те далекие времена. В результате еще полвека его представления не находили поддержки среди химиков, тем более что основным объектом изучения химии в это время было само вещество — его состав и строение, а изучение закономерностей протекания химической реакции отошло на второй план.

Представления о химическом равновесии получили развитие только в середине XIX в. благодаря тщательным исследованиям обратимых

¹ БЕРТОЛЛЕ Клод Луи (1748–1822) — французский химик. Один из основоположников учения о химическом равновесии. В годы французской буржуазной революции занимался производством селитры, стали и других военных материалов. Определил состав многих веществ, впервые получил многие гипохлориты и хлораты, в том числе хлорат калия (бертолетову соль).

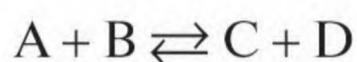
² Имеется в виду та экспедиция, в которой Наполеон, готовясь отразить нападение противника, произнес свою знаменитую фразу: «Ослы и ученые — в середину, батальоны — по периметру!».

³ ПРУСТ Жозеф Луи (1754–1826) — французский химик. Главным направлением его работ был химический анализ. Результаты его работ (1799) способствовали утверждению закона постоянства состава химических соединений, носящего его имя. В 1802 г. выделил из винограда сахар и указал на существование нескольких видов сахаров.

химических реакций. В 1850 г. немецкий ученый Людвиг Фердинанд Вильгельми¹ положил начало химической кинетике своими количественными исследованиями реакции гидролиза тростникового сахара, при которой образуется смесь глюкозы и фруктозы; при этом он впервые вывел математическое выражение для скорости реакции. Ближе всех к современным представлениям подошли в 1862 г. французские ученые Бертло и Пеан де Сен Жиль². Они изучали реакцию этерификации этилового спирта уксусной кислотой и обратную ей реакцию гидролиза этилацетата. Степень протекания процесса этерификации или гидролиза определяли путем титрования непрореагировавшей или образовавшейся уксусной кислоты в пробах, отобранных через определенные промежутки времени. В этих опытах было установлено, что обе реакции никогда не идут до конца. Бертло и Пеан де Сен Жиль первыми ввели представление о динамической природе химического равновесия, устанавливающегося в результате выравнивания скоростей прямой и обратной реакций (а не «сил сродства», как предполагал Бертолле). Они показали также, что, увеличивая или уменьшая концентрацию того или иного участника реакции, можно влиять на скорость каждой из двух реакций. На основе полученных данных было предложено уравнение, которое полностью совпадает с кинетическим уравнением, описывающим эту обратимую реакцию на основе **закона действующих масс** в современной формулировке.

Практически в это же время (1865) русский ученый Бекетов³ пришел к аналогичным выводам, изучая процесс вытеснения металлов из их солей водородом. Бекетов показал, что реакция, проводимая в автоклаве, может достигнуть состояния равновесия, а при повышении давления водорода реакция может протекать в обратном направлении, т. е. не с растворением металла, а с его осаждением.

Первыми условие химического равновесия сформулировали в 1864–1867 гг. норвежские химики Гульдберг⁴ и Вааге⁵ — сначала только для наиболее простых обратимых реакций



¹ ВИЛЬГЕЛЬМИ Людвиг Фердинанд (1812–1864) — немецкий физик и химик, один из основоположников химической кинетики.

² ПЕАН ДЕ СЕН ЖИЛЬ Леон (1832–1863) — французский химик.

³ БЕКЕТОВ Николай Николаевич (1827–1911) — русский химик, один из основоположников физической химии и химической динамики. Открыл вытеснение металлов из растворов их солей водородом под давлением, заложил основы алюминотермии.

⁴ ГУЛЬДБЕРГ Като Максимилиан (1836–1902) — норвежский физикохимик и математик. Известен работами по химической кинетике и термодинамике. В 1864–1867 гг. совместно с норвежским ученым П. Вааге сформулировал закон действующих масс. Вывел уравнения для вычисления коэффициента расширения тел, теплот плавления и теплоемкостей.

⁵ ВААГЕ Петер (1833–1900) — норвежский физикохимик и минералог. Основные работы Вааге относятся к химической кинетике и термодинамике. Вааге написал также руководства по общей и аналитической химии. Совместно с К. М. Гульдбергом сформулировал закон действующих масс.

Наряду с собственными экспериментальными данными они использовали также результаты, полученные Бертло и Сен Пеан Жилем. Гульдберг и Вааге сформулировали условие химического равновесия, общее для всех обратимых реакций, протекающих в растворах или с участием газов; в этом уравнение входили концентрации продуктов реакции и исходных веществ. Гульдберг и Вааге назвали полученное уравнение *законом действующих масс*.

Отношение произведения концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов в состоянии равновесия — постоянная величина. В современной форме записи условия химического равновесия участников реакции (исходных веществ и продуктов) равновесные молярные концентрации обозначают с помощью квадратных скобок:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

Константа K , названная впоследствии Вант-Гоффом *константой равновесия*, зависит не от соотношения реагентов и продуктов, а от температуры.

Позже закону действующих масс, в соответствии со взглядами Бертло и Пеана де Сен Жилия, стали придавать следующий математический смысл: соотношение характеризует динамическое равновесие в условиях равенств скоростей прямой и обратной реакций. Исходя из таких молекулярно-кинетических представлений, нидерландский физикохимик Вант-Гофф сформулировал в 1877 г. независимое обоснование закона действующих масс. Гульдберг и Вааге, присоединившись к представлениям большинства коллег, в 1879 г. предложили общую форму закона действующих масс для обратимых реакций с любыми значениями стехиометрических коэффициентов.

В то время химическая кинетика находилась в начальной стадии развития, и закон действующих масс рассматривался только как важное эмпирическое обобщение, охватывающее широкий круг экспериментальных данных. Впервые термодинамическое обоснование закона действующих масс было сделано в 1875–1878 гг. Гиббсом. Независимо от Гиббса в 1884–1885 гг. Вант-Гофф также всесторонне обосновал закон действующих масс в рамках созданной им системы химической термодинамики, немного отличающейся от системы Гиббса.

В этот период многие ученые занимались экспериментальным определением констант равновесия различных, преимущественно газофазных реакций. Для этого требовалось, зная стехиометрическое уравнение реакции, измерить тем или иным способом равновесные концентрации участников реакции хотя бы в одном состоянии равновесия. Так, немецкий химик Макс Боденштейн¹ в 1893–1899 гг. экспериментально исследовал равновесие реакции получения — распада иодоводорода. Для этого нагревали определенные количества водорода и иода в закрытом сосуде при определенной темпера-

¹ БОДЕНШТЕЙН Макс (1871–1942), немецкий химик. Открыл (1913) цепные фотохимические реакции с большим квантовым выходом. Сформулировал (1913) принцип стационарной концентрации промежуточных продуктов химических реакций в газах. Известен работами по катализу и химической кинетике.

туре до достижения равновесия. Далее равновесие «замораживалось» (сосуд быстро охлаждали), и в газовой смеси определяли содержание иодоводорода. При этом оказалось, что экспериментальные данные и результаты расчета по закону действующих масс находились в пределах погрешности опыта.

Экспериментальное определение констант равновесия, особенно в широком диапазоне температур, очень трудоемко. Поэтому ученые искали способы их расчета на основе закона действующих масс. Долгое время для этого применяли только уравнение Вант-Гоффа (1884), описывающее температурную зависимость константы равновесия:

$$K = C \exp\left[-\frac{\Delta_r H}{RT}\right]$$

где C — постоянная, $\Delta_r H$ — энтальпия реакции (Дж), R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура (К). Однако для расчетов с использованием этого уравнения требовалось хотя бы одно измерение константы равновесия.

Возможность вычисления константы равновесия только из термодинамических данных о тепловых эффектах и теплоемкостях появилась после открытия так называемого третьего закона термодинамики: «Энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле всегда равна нулю» (формулировка Нернста¹), или «При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю» (формулировка Планка²).

Современные компьютерные технологии позволяют описывать равновесные системы на основе квантовохимических расчетов.

Вопросы

5.9. Как определить константу равновесия реакций при разных температурах, используя уравнение Вант-Гоффа, если известен тепловой эффект реакции?

5.10. Как определить константу равновесия реакций при разных температурах, используя уравнение Вант-Гоффа, если тепловой эффект реакции неизвестен?

¹ НЕРНСТ Вальтер Герман (1864–1941) — немецкий химик. В 1906 г. сформулировал третий закон термодинамики. Основные работы посвящены теории растворов и химической кинетике, прежде всего в области низких температур. Изучая зависимость электродного потенциала от состава раствора, открыл (1889) фундаментальный закон, известный как уравнение Нернста. Лауреат Нобелевской премии по химии (1920).

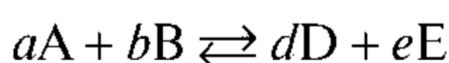
² ПЛАНК Макс Карл Эрнст Людвиг (1858–1947) — немецкий физик-теоретик. Один из основоположников квантовой физики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1918). Наиболее известные работы посвящены термодинамике, теории теплового излучения, квантовой теории, специальной теории относительности, оптике.

5.2.2. Константы равновесия

В современной формулировке закона действующих масс, в отличие от первоначальной, учитываются стехиометрические коэффициенты участников реакции.

В состоянии химического равновесия при постоянной температуре отношение произведения молярных концентраций продуктов, в степени, равной соответствующим стехиометрическим коэффициентам, к произведению молярных концентраций неизрасходованных реагентов также в степени, равной их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная и не зависит от начальных концентраций веществ.

Математическое выражение закона действующих масс достаточно простое. Рассмотрим обратимую газофазную химическую реакцию



где a, b, d, e — стехиометрические коэффициенты.

В состоянии равновесия параметры системы, в том числе молярные концентрации, не изменяются. Равновесные молярные концентрации веществ принято записывать в квадратных скобках:

$$c_A = [A]; \quad c_B = [B]; \quad c_D = [D]; \quad c_E = [E]$$

Запишем закон действующих масс:

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

Величина K_c называется **константой равновесия**. Индекс «с» показывает, что в выражение для константы равновесия входят равновесные концентрации веществ. Такую константу равновесия часто называют **концентрационной**. Для реакций с участием газов в выражении для константы равновесия вместо молярных концентраций часто используют парциальные давления реагентов и продуктов:

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}$$

Константы равновесия K_c и K_p связаны между собой. Согласно уравнению состояния идеального газа:

$$pV = nRT$$

$$p_i = c_i RT$$

Начальные концентрации $c_A^0, c_B^0, c_D^0, c_E^0$ газов А, В, D, Е могут быть выбраны произвольно. Разным условиям системы соответствуют равновесные состояния с другими концентрациями $[A], [B], [D], [E]$. Однако эти

равновесные концентрации при постоянной температуре всегда удовлетворяют условию равновесия (в соответствии с законом действующих масс):

$$\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} = \text{const} = K_c$$

Константа равновесия K_c (или K_p) зависит только от температуры: $K_c = f(T)$.

Равновесные концентрации всех веществ, присутствующих в реакционной системе, взаимосвязаны, и изменение концентрации одного вещества обязательно приводит к изменению остальных, т. е. к смещению равновесия. Так, если в реакционный сосуд (постоянного объема), содержащий равновесную смесь газов, ввести, не изменяя температуру, дополнительное количество газа А, новое состояние системы и концентрации веществ перестанут удовлетворять условию равновесия, так как

$$\frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b} < K_c$$

По мере приближения к равновесию отношение произведений концентраций продуктов (справа в уравнении реакции) и реагентов (слева) стремится к K_c , т. е. увеличивается, что соответствует уменьшению знаменателя дроби (c_A и c_B) и увеличению ее числителя (c_D и c_E). Иначе говоря, равновесие сдвигается вправо до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние с другими, отличными от первоначальных, равновесными концентрациями ($[A]'$, $[B]'$ и т. д.), которые удовлетворяют условию этого нового равновесия (согласно закону действующих масс):

$$\frac{[D]'^d[E]'^e}{[A]'^a[B]'^b} = K_c$$

Аналогичным образом введение в реакционную смесь газа Е приведет сначала к состоянию, в котором

$$\frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b} > K_c$$

а затем к сдвигу химического равновесия влево.

В общем случае дробь в левой части последнего неравенства может принимать любое значение от 0 до ∞ (при отсутствии в системе хотя бы одного продукта реакции или реагента соответственно). Эту величину называют **произведением реакции П**. Тогда неравенство $П < K_c$ отвечает реакции в обратном направлении, $П > K_c$ — в прямом; независимо от направления реакции произведение реакции всегда стремится к константе равновесия. и в состоянии равновесия $П = K_c$.

Величина A , называемая **химическим сродством** или **сродством** реакции и определяемая по формуле

$$A = RT \ln K_c / \Pi$$

играет важную роль в современной термодинамике (развитой Де Донде и его учеником Пригожиным¹), последовательно рассматривающей химическую реакцию как термодинамически необратимый процесс, заканчивающийся состоянием химического равновесия. Чем больше отклонение от равновесия в ту или иную сторону, тем больше величина сродства реакции (по модулю). Если $A > 0$, реакция идет в прямом направлении, степень протекания реакции ξ увеличивается, скорость реакции равна

$$v = d\xi/d\tau > 0$$

При $A < 0$ реакция протекает в обратном направлении и ξ уменьшается. В состоянии равновесия сродство реакции равно нулю. Таким образом, можно считать химическое сродство **движущей силой химической реакции**. Произведение сродства реакции на скорость всегда положительно и в состоянии равновесия равно нулю:

$$Av \geq 0$$

Это неравенство непосредственно связано с ростом энтропии системы при протекании термодинамически необратимого процесса — химической реакции:

$$d_i S/d\tau = Av/T \geq 0$$

где $d_i S/d\tau$ — так называемое «производство энтропии», вызванное протеканием химической реакции.

Химическое сродство зависит от произведения реакции Π , которое может принимать любые значения. Это не позволяет сравнивать сродство химических реакций. Поэтому была введена величина Π° — произведение реакции в стандартных условиях, т. е. при концентрации каждого из участников реакции — реагентов и продуктов, равной стандартному значению 1 моль/л (или при давлении 1 атм, если имеется в виду K_p). Тогда **стандартное химическое сродство** A° однозначно характеризует любую химическую реакцию.

$$A^\circ = RT \ln K_c / \Pi^\circ$$

Под знаком логарифма стоит K_c / Π° ; как и положено, это безразмерная величина. Однако, поскольку численное значение Π° , по определению, рав-

¹ ПРИГОЖИН Илья Романович (1917–2003) — бельгийский физик и физикохимик российского происхождения. Работы посвящены термодинамике и статистической механике необратимых процессов. Применил методы теории необратимых процессов в биологии. За работы по термодинамике необратимых процессов и особенно за теорию диссипативных структур удостоен Нобелевской премии (1977).

но единице, последнее соотношение часто записывают менее корректно, но зато в более удобном виде:

$$A^\circ = RT \ln K_c$$

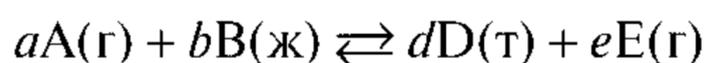
Стандартное химическое сродство часто заменяют стандартным изменением энергии Гиббса ΔG° , отличающимся от A° только знаком. В этом случае последнее уравнение принимает вид:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

Аналогичным образом рассматривают химические равновесия в растворах. Закон действующих масс в этом случае накладывает ограничения на равновесные концентрации всех участвующих в реакции частиц (молекул и ионов), кроме молекул растворителя, так как число последних настолько велико, что практически не изменяется в ходе реакции.

Химические реакции протекают в гомогенной (в растворе) и гетерогенной системах. Выше были рассмотрены гомогенные равновесия, т. е. равновесия в системах, состоящих из одной фазы (газ или раствор).

На практике часто встречаются гетерогенные химические равновесия, например:

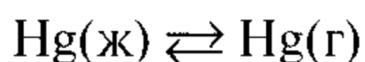


Жидкие и твердые фазы называют **конденсированными**. Если конденсированная фаза не содержит растворенных веществ, ее называют **несмешанной**. Состояние несмешанных конденсированных фаз в результате изобарно-изотермического процесса (химической реакции), в отличие от состояния **смешанных** фаз (растворов), не изменяется, изменяются лишь количества веществ в этих фазах. Поэтому концентрации компонентов несмешанных конденсированных фаз в условии равновесия не включаются. Тем не менее присутствие этих фаз в системе необходимо (если одна из фаз полностью исчезает, реакция прекращается еще до установления химического равновесия). Так, для приведенной выше реакции условие равновесия имеет вид:

$$\frac{[E]^e}{[A]^a} = K_c$$

Рассмотрим несколько примеров гетерогенных равновесий.

При испарении жидкой ртути устанавливается фазовое равновесие



Поскольку жидкая ртуть — конденсированная фаза, условие равновесия принимает вид:

$$[\text{Hg}(\text{г})] = K_c \quad \text{или} \quad p(\text{Hg}) = K_p$$

При термическом разложении карбоната кальция протекает реакция:



В реакции участвует только одно газообразное вещество, поэтому условие равновесия записывается как

$$[\text{CO}_2] = K_c \quad \text{или} \quad p(\text{CO}_2) = K_p$$

При изменении температуры константа равновесия может увеличиваться или уменьшаться. В обоих примерах константа равновесия с ростом температуры увеличивается; при этом повышается давление (и концентрация) паров ртути и углекислого газа.

Предельным значением константы равновесия реакции, если реакция не идет ($A + B \neq$) и концентрации продуктов реакции равны нулю, можно считать

$$K_c = 0$$

и, если реакция $A + B = D + E$ идет до конца, а равновесные концентрации реагентов (или хотя бы одного из них) могут быть приравнены нулю, и

$$K_c = \infty$$

Высокие значения констант равновесия ($K_c \gg 1$) свидетельствуют о том, что в стандартных условиях (при $P^\circ = 1$) сродство реакции положительно и велико по модулю, т. е. реакция в этих условиях протекает в прямом направлении достаточно далеко, так как состояние равновесия, при котором $P = K$, заметно удалено от начального неравновесного состояния с $P^\circ = 1$. При низких значениях константы равновесия ($K_c \ll 1$) стандартное сродство реакции отрицательно и велико по модулю, т. е. реакция достаточно далеко протекает в обратном направлении.

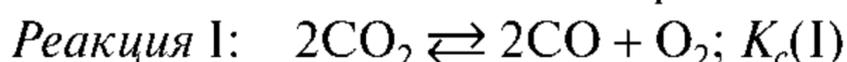
Все рассмотренные выше условия равновесия справедливы лишь для небольших концентраций (или парциальных давлений) веществ, участвующих в равновесии (обычно не более 0,1 моль/л). При высоких концентрациях рассмотренные условия равновесия становятся приближенными. Точная формулировка закона действующих масс для этих условий требует внесения ряда поправок.

Вопросы

5.11. Можно ли утверждать, что при $K_c \gg 1$ равновесие смещено вправо, а при $K_c \ll 1$ влево?

5.12. Почему необходимо уточнение закона действующих масс при повышении концентрации?

5.13. Запишите константы равновесия газофазных реакций I и II:



Реакция II: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$; $K_c(\text{II})$

Выразите, используя выражения для $K_c(\text{I})$ и $K_c(\text{II})$, константу равновесия реакции III $K_c(\text{III})$.

Реакция III: $\text{SO}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{CO}$

5.14. Для реакции, протекающей в закрытом сосуде при некоторой температуре, $K_c = 0,04$:



Начальная концентрация пентахлорида фосфора $c_0(\text{PCl}_5) = 1,2$ моль/л. Рассчитайте равновесные концентрации реагента и продуктов, а также степень превращения, если реакция проводится: а) при $V = \text{const}$, б) при $p = \text{const}$.

5.15. Дана константа равновесия реакции при некоторой температуре, $K_c = 12,8$:



Определите начальную концентрацию диоксида азота и полноту его разложения (степень превращения), если равновесная концентрация кислорода $[\text{O}_2] = 0,2$ моль/л; реакция проводится при постоянном объеме.

5.2.3. Сдвиг химического равновесия

Направление сдвига химического равновесия можно определить с помощью **принципа Ле Шателье**, сформулированного французским химиком Ле Шателье¹ в 1884 г.

Любое воздействие (изменение одного из факторов, определяющих равновесие) на систему, которая находится в состоянии химического равновесия, вызывает в ней изменение, стремящееся ослабить это воздействие.

Рассмотрим использование этого принципа для различных случаев сдвига химического равновесия (табл. 5.2).

При изменении температуры сдвиг химического равновесия определяется знаком теплового эффекта химической реакции. В ходе эндотермической реакции (реакция идет с поглощением тепла) температура в системе понижается, поэтому повышение температуры способствует протеканию прямой реакции — равновесие смещается вправо, концентрации продуктов увеличиваются, практический выход реакции растет. При понижении температуры, наоборот, равновесие смещается влево (в сторону обратной

¹ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ Анри Луи (1850–1936) — французский физик и химик. Один из первых систематически исследовал металлургические и химико-технологические процессы. В 1884 г. Ле Шателье сформулировал принцип динамического равновесия, названный позже его именем.

Таблица 5.2

**Смещение химического равновесия при изменении условий
(различных внешних факторов) согласно принципу Ле Шателье**

Условия	Направление смещения равновесия
Увеличение температуры	→ (для эндотермической реакции) ← (для экзотермической реакции)
Уменьшение температуры	← (для эндотермической реакции) → (для экзотермической реакции)
Увеличение давления (сжатие газовой смеси)	→ (для реакции с $\Delta v < 0$) ← (для реакции с $\Delta v > 0$)
Уменьшение давления (расширение газовой смеси)	← (для реакции с $\Delta v < 0$) → (для реакции с $\Delta v > 0$)
Увеличение концентрации одного из реагентов	→
Уменьшение концентрации одного из реагентов	←
Увеличение концентрации одного из продуктов	←
Уменьшение концентрации одного из продуктов	→
Введение инертного газа при $V = \text{const}$	Равновесие не смещается
$p = \text{const}$	← (для реакции с $\Delta v < 0$) → (для реакции с $\Delta v > 0$)
Введение одного из реагентов при $p = \text{const}$	→ (не всегда)
Введение одного из продуктов при $p = \text{const}$	← (не всегда)
Введение катализатора	Равновесие не смещается

реакции, с выделением тепла), а концентрации и выход продуктов уменьшаются.

Для экзотермической реакции повышение температуры приводит, напротив, к смещению равновесия влево, а понижение температуры — вправо.

Согласно уравнению Вант-Гоффа, температура влияет на константу равновесия реакции, поэтому-то и равновесные концентрации продуктов и реагентов изменяются. Увеличение константы равновесия приводит к повышению выхода продуктов, уменьшение — к снижению.

Например, в случае эндотермического процесса разложения карбоната кальция



повышение температуры вызывает смещение равновесия вправо, а при экзотермической реакции распада монооксида азота на простые вещества



повышение температуры смещает равновесие влево, т. е. способствует образованию NO (например, в двигателях внутреннего сгорания при высоких температурах из O_2 и N_2 образуется значительное количество NO, что приводит к загрязнению атмосферного воздуха в городах оксидами азота).

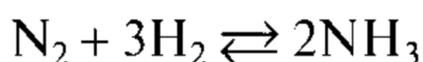
Давление оказывает заметное влияние на состояние химического равновесия, если хотя бы один из участников реакции — газ. В таких системах повышение давления сопровождается увеличением концентрации всех газов-участников реакции.

Для протекания той реакции, в которой общее количество газов в системе уменьшается при неизменных объеме и температуре газа давление в системе в соответствии с принципом Ле Шателье должно уменьшаться. Таким образом, направление смещения равновесия определяется разностью:

$$\Delta v = \sum v_j - \sum v_i$$

где $\sum v_i$ и $\sum v_j$ — суммы стехиометрических коэффициентов при газообразных реагентах и продуктах. Если в прямой реакции количество газообразных веществ увеличивается ($\Delta v > 0$), повышение давления приводит к смещению равновесия влево (суммарное количество газов уменьшается в обратной реакции). Если прямая реакция сопровождается уменьшением количества газообразных веществ ($\Delta v < 0$), при повышении давления равновесие смещается вправо. Если количество газообразных реагентов равно количеству продуктов, изменение давления не приводит к смещению химического равновесия (хотя само состояние равновесия при этом изменяется; так, при повышении давления концентрации всех газов-участников реакции увеличиваются).

Например, при синтезе аммиака



из 4 моль газообразных исходных веществ образуются 2 моль продукта ($\Delta v = -2 < 0$). Следовательно повышение давления приведет к сдвигу равновесия вправо и к увеличению выхода аммиака.

Следует отметить, что изменение давления не влияет на значение константы равновесия реакции. Это воздействие приводит только к изменению парциальных давлений (и концентраций) газов, участвующих в реакции, а отсюда к нарушению условия равновесия реакции, определяемого законом действующих масс. Таким образом, при изменении парциальных давлений газов происходит смещение положения химического равновесия. Следовательно, при изменении давления направление смещения рав-

новесия реакции можно определять не только по принципу Ле Шателье, но и с помощью закона действующих масс.

Согласно принципу Ле Шателье, увеличение **концентрации** одного из участников реакции (при введении дополнительного количества вещества в систему без изменения объема) увеличит его расходование. Таким образом, если в систему при $V = \text{const}$ добавить реагент, равновесие сместится вправо, а если продукт — влево. Удаление любого вещества из системы (уменьшение его концентрации) также вызывает противодействие системы.

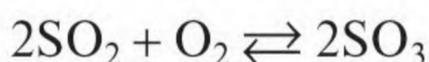
Рассмотрим простой случай. Согласно закону действующих масс,

$$\frac{[\text{продукт}]}{[\text{реагент}]} = K_c$$

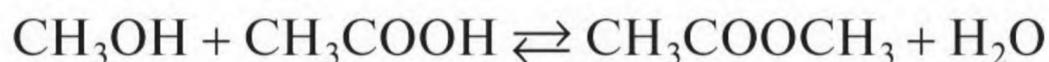
Поэтому увеличение концентрации реагента приводит к увеличению концентрации продукта, и наоборот. Точно так же можно применить закон действующих масс к любому, даже более сложному случаю.

Введение в равновесную газовую систему жидких или твердых веществ не вызывает смещения равновесия, поскольку их концентрации постоянны и не входят в условие равновесия.

Так, для увеличения выхода продукта в реакции



можно увеличить концентрацию кислорода (используя, например, чистый кислород вместо воздуха), а в случае реакции этерификации



выход продукта увеличивается в присутствии концентрированной серной кислоты, которая связывает воду (концентрация воды уменьшается).

В газовой смеси на состояние химического равновесия влияет также введение инертного (не участвующего в реакции) газа при постоянном давлении, так как, чтобы давление сохранялось постоянным, объем системы должен увеличиться. Это привело бы к уменьшению концентраций газообразных участников реакции, а, следовательно, и их парциальных давлений. В результате состояние равновесия сместится, как при понижении давления в системе. Введение инертного газа при постоянном объеме не приводит к сдвигу химического равновесия, так как концентрации и парциальные давления участников реакции при этом не изменяются.

Еще раз отметим, что изменение концентраций реагентов и продуктов не влияет на значение константы химического равновесия.

Добавление воды влияет на равновесие в водном растворе так же, как введение инертного газа в равновесную газовую смесь (при $p = \text{const}$): концентрации всех участников реакции уменьшаются, что приводит к сдвигу равновесия: вправо при $\Delta v > 0$ (при расчете Δv вода, участвующая в реак-

ции, не учитывается) и влево при $\Delta v < 0$. Например, в обратимой реакции димеризации уксусной кислоты:



при добавлении воды равновесие смещается влево.

Добавление реагента (продукта) в равновесную систему при постоянном объеме всегда приводит, в соответствии с принципом Ле Шателье, к смещению равновесия в прямом (обратном) направлении. Чаще всего принцип Ле Шателье соблюдается и при введении одного из веществ в равновесную газовую систему при $p = \text{const}$. Однако для некоторых типов реакций существуют области составов, в которых принцип Ле Шателье не позволяет правильно определить направление смещения равновесия. Дело в том, что при введении газообразного вещества в систему (при $p = \text{const}$) увеличивается ее объем и из-за этого уменьшаются концентрации всех остальных газов-участников реакции, т. е. изменяется не один из факторов, определяющих равновесие, а сразу несколько. В таких случаях необходимо применять закон действующих масс.

Катализаторы не смещают химическое равновесие, но ускоряют его достижение.

Вопросы

5.16. Используя закон действующих масс, объясните как смещается равновесие в реакции синтеза аммиака при изменении давления.

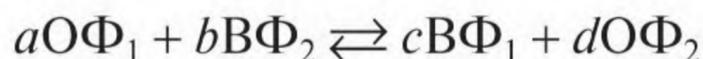
5.17. Может ли введение азота сместить равновесие реакции синтеза аммиака влево (в сторону исходных веществ)?

5.2.4. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Уравнение Нернста

В стандартных условиях (при концентрациях окисленной и восстановленной форм участников реакции 1 моль/л и давлении газообразных веществ 1 атм) при температуре 298 К критерием возможности протекания ОВР служит положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов рассматриваемых окислительно-восстановительных пар. Однако химические реакции никогда не проводят в стандартных условиях (хотя бы потому, что в начальный момент продукты реакции отсутствуют). Это и нерационально, и практически невозможно (даже если первоначально создать в системе стандартные условия, в ходе реакции концентрации и давления всех ее участников изменятся и пере-

станут быть стандартными). Поэтому потенциал любой реальной системы (в которой протекает ОВР), измеренный относительно стандартного водородного электрода, отличается от стандартного.

При постоянной температуре для окислительно-восстановительной реакции



где $\text{O}\Phi_1/\text{В}\Phi_1$ и $\text{O}\Phi_2/\text{В}\Phi_2$ — окислительно-восстановительные сопряженные пары, как и для любой другой химической реакции, применимо уравнение изотермы:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{(\text{В}\Phi_1)^c (\text{O}\Phi_2)^d}{(\text{O}\Phi_1)^a (\text{В}\Phi_2)^b}$$

где $(\text{В}\Phi_1)$, $(\text{O}\Phi_2)$, $(\text{O}\Phi_1)$, $(\text{В}\Phi_2)$ — начальные неравновесные концентрации участников ОВР.

Учитывая, что по уравнению Латимера

$$\Delta G = -nF\Delta\varphi \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ = -nF\Delta\varphi^\circ$$

где n — число электронов, переданных от восстановителя к окислителю (с учетом стехиометрических коэффициентов), уравнение изотермы реакции может быть приведено к следующему виду:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{В}\Phi_1)^c (\text{O}\Phi_2)^d}{(\text{O}\Phi_1)^a (\text{В}\Phi_2)^b}$$

Это уравнение называется **уравнением Нернста**. После подстановки значений констант ($R = 8,314$ Дж/моль · К, $F = 96485$ Кл/моль) и замены натурального логарифма на десятичный для $T = 298$ К уравнение Нернста принимает вид:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{(\text{В}\Phi_1)^c (\text{O}\Phi_2)^d}{(\text{O}\Phi_1)^a (\text{В}\Phi_2)^b}$$

где множитель $\frac{0,0592}{n}$ имеет размерность [вольт].

В общем случае, когда в реакции могут участвовать ионы (H^+ , OH^-), определяющие кислотность среды, или другие частицы, атомы которых не меняют степеней окисления, это уравнение удобнее представить в виде:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,0592}{n} \lg \Pi$$

$$\Delta\varphi = \frac{0,0592}{n} \lg \frac{K_c}{\Pi}$$

где Π — произведение реакции.

Если ОВР находится в состоянии термодинамического равновесия, при котором ΔG и $\Delta\varphi$ равны нулю, можно записать:

$$\Delta\varphi^\circ = \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{ВФ}_1]^c [\text{ОФ}_2]^d}{[\text{ОФ}_1]^a [\text{ВФ}_2]^b} = \frac{0,0592}{n} \lg K_c = \varphi_{\text{ок}}^\circ - \varphi_{\text{вс}}^\circ$$

где $[\text{ВФ}_1]$, $[\text{ОФ}_2]$, $[\text{ОФ}_1]$, $[\text{ВФ}_2]$ — равновесные концентрации участников ОВР, K_c — концентрационная константа равновесия ОВР.

Таким образом, при $\Pi < K_c$ и $\Delta\varphi > 0$ реакция идет в прямом направлении, а при $\Pi > K_c$ и $\Delta\varphi < 0$ — в обратном. При $\Pi = K_c$ и $\Delta\varphi = 0$ система находится в состоянии равновесия, и ОВР не протекает. Следовательно, направление реакции при любых значениях Π определяется знаком $\Delta\varphi$. Строго говоря, $\Delta\varphi$ — это разность окислительно-восстановительных потенциалов окислительно-восстановительной пары, окисленная форма которой находится в левой части стехиометрического уравнения, и окислительно-восстановительной пары, окисленная форма которой находится в правой части уравнения. Однако для краткости $\Delta\varphi$ называют просто **разностью потенциалов окислителя и восстановителя**, и при определении направления реакции руководствуются следующим *правилом*:

если разность потенциалов окислителя и восстановителя положительна, реакция протекает в прямом направлении. При этом имеются в виду предполагаемые окислитель и восстановитель, так как при записи стехиометрического уравнения реакции ее направления неизвестно. Если $\Delta\varphi > 0$, эта ОВР идет в прямом направлении; если же $\Delta\varphi < 0$ — окислитель выбран неверно, и эта ОВР в прямом направлении не идет.

В начальный момент продукты реакции отсутствуют, т. е. $\Pi = 0$ и $\Delta\varphi > 0$ независимо от величины константы равновесия K_c , другими словами, в первый момент реакция всегда протекает в прямом направлении; если константа равновесия мала, реакция достигает равновесия уже при малых концентрациях продуктов и останавливается. При $\Pi = 1$

$$\Delta\varphi^\circ = \frac{0,0592}{n} \lg K_c$$

Следовательно,

$$\lg K_c = \frac{n\Delta\varphi^\circ}{0,0592}$$

По этой формуле можно рассчитать константу равновесия любой окислительно-восстановительной реакции, для которой известно значение $\Delta\varphi^\circ$.

Таким образом, величины $\Delta\varphi^\circ$ и K_c — равноправные и взаимосвязанные характеристики окислительно-восстановительного равновесия (хотя константы равновесия ОВР часто настолько велики, что, в отличие от $\Delta\varphi^\circ$, не поддаются непосредственному измерению). Поэтому задачу расчета равновесного состава системы, в которой протекает ОВР, можно решать двумя способами. Надо либо приравнять нулю величину $\Delta\varphi$ в уравнении

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ - \frac{0,0592}{n} \lg \Pi$$

и найти величину P , совместимую с начальными условиями, либо перейти от $\Delta\varphi^\circ$ к K_c и рассчитать равновесный состав. Эти два способа расчета эквивалентны, так как равновесное значение P равно константе равновесия. Обычно предпочитают второй способ, так как он более наглядный.

С помощью $\Delta\varphi$ можно определить направление ОВР, но невозможно оценить полноту протекания реакции (степень превращения реагентов в продукты). Чем больше величина $\Delta\varphi^\circ$ (при $\Delta\varphi^\circ > 0$), определяющая значение константы равновесия K_c , тем выше степень превращения. Однако установить точное значение $\Delta\varphi^\circ$ (или K_c), гарантирующее достаточную полноту протекания реакции, невозможно: степень превращения зависит не только от $\Delta\varphi^\circ$, но и от стехиометрических коэффициентов в ионном уравнении реакции, числа электронов, переданных от восстановителя к окислителю, а также от начальных концентраций реагентов.

В отсутствие кинетических затруднений реакция протекает до тех пор, пока концентрации всех участников не достигнут равновесных значений. Если значение константы равновесия достаточно велико, реакция идет вправо почти до конца (ее можно считать необратимой), и в состоянии равновесия в системе практически отсутствуют исходные вещества. Расчеты с применением уравнения Нернста и закона действующих масс показывают, что окислительно-восстановительная реакция, для которой $\Delta\varphi^\circ > 0,4$ В, необратима при любых начальных условиях. Если $\Delta\varphi^\circ < -0,4$ В, прямая реакция невозможна ни при каких условиях, а обратная реакция протекает «до конца». Изменять направление реакции и степень ее протекания можно только в случае обратимой реакции, для которой $-0,4$ В $< \Delta\varphi^\circ < 0,4$ В. Более полному протеканию такой реакции способствует избыток одного или нескольких реагентов и удаление продуктов.

Вопросы

5.18. Можно ли использовать уравнение Нернста для расчета потенциала электрода?

5.19. Как зависит окислительная способность перманганат-иона от среды и от концентраций реагента и продукта?

5.20. Как изменяется восстановительная способность селенит-иона при переходе к более щелочной среде?

5.21. Какой тип среды способствует протеканию реакции между NaBiO_3 и MnSO_4 ?

5.22. Укажите, в каких условиях возможно протекание реакции



5.3. Фазовые равновесия

5.3.1. Условия фазовых равновесий

Фаза — это однородная по химическому составу и термодинамическим свойствам часть системы, отделенная от других частей (фаз) поверхностями раздела. Системы, в которых имеются две или более фазы, называются **гетерогенными**. На межфазной границе свойства системы (состав, плотность, параметры кристаллической решетки и т. п.) изменяются скачкообразно. Сосуществование термодинамически равновесных фаз в гетерогенной системе называют **фазовым равновесием**. Изучение фазовых переходов и фазовых равновесий занимается физическая химия и ее важный раздел — термодинамика. При фазовом равновесии во всем объеме системы соблюдается равенство:

- температур
- давлений
- химических потенциалов каждого **компонента** (что обеспечивает равновесное распределение компонентов между фазами).

Компонентами системы называют индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для описания (образования) всех фаз системы. Если в системе протекают химические реакции, число компонентов K системы меньше числа образующих ее веществ, поскольку равновесные концентрации разных веществ связаны между собой определенными соотношениями — так называемыми **уравнениями связи**. Рассматривают два типа уравнений связи: уравнения химического равновесия и дополнительные условия, которые связывают концентрации веществ или состав фаз. Каждая химическая реакция и каждое дополнительное условие уменьшают число независимых компонентов на единицу.

Закон, который связывает число фаз Φ в термодинамически равновесной системе с числом ее компонентов, числом степеней свободы и числом внешних параметров, определяющих состояние системы, называется **правилом фаз**.

Число степеней свободы S (вариантность) системы — это число параметров состояния (давление, температура, концентрации веществ), которые можно изменять независимо друг от друга без изменения числа фаз. Например, при двухфазном равновесии воды и насыщенного пара ($\Phi = 2$) определенной температуре соответствует строго определенное давление (и наоборот, определенному давлению — строго определенная температура), т. е. заданной температуре соответствует определенное давление насыщенного пара воды, $S = 1$.

Внешние параметры, определяющие состояние системы и имеющие одно и то же значение для всех фаз системы, называют **факторами равновесия**. Обычно учитывают влияние только двух внешних параметров — тем-

пературы и давления. В этом случае **правило фаз**, которое часто называют **правилом фаз Гиббса**, записывают в виде:

$$C = K - \Phi + 2$$

Таким образом, максимальное число фаз, равновесно сосуществующих в системе, не должно превышать число компонентов более чем на два. Следовательно, в однокомпонентной системе максимальное число равновесно сосуществующих фаз равно трем, в двойной (двухкомпонентной) системе — четырем (например, в системе соль — вода могут сосуществовать кристаллы соли и льда, насыщенный раствор и пар) и т. д. При максимальном числе фаз вариантность системы $C = 0$, т. е. система не имеет степеней свободы (система **инвариантна**, или **инвариантна**). Такое равновесное состояние возможно только при определенных значениях всех параметров (температуры, давления, концентраций веществ).

Если $K - \Phi = 1$, то $C = 1$ — система **одновариантна (моновариантна)**. В этом случае только один параметр (например, температура) может быть изменен произвольно без изменения числа фаз, а значения всех остальных параметров (давления, концентраций веществ) полностью определяются температурой. При $K = \Phi$ и $C = 2$ система **дивариантна**: можно независимо изменять (в определенных пределах) два параметра без изменения числа фаз. Большие значения степеней свободы наблюдаются в системах с $K \geq 2$.

Если на систему оказывает влияние только один внешний фактор — давление ($p = \text{const}$) или температура ($T = \text{const}$), число степеней свободы уменьшается на единицу и уравнение правила фаз Гиббса принимает вид

$$C = K - \Phi + 1$$

Системы принято классифицировать по числу компонентов (одно-, двухкомпонентные и т. д.), по числу фаз (одно-, двухфазные и т. д.) и числу степеней свободы (инвариантные, моно-, дивариантные и т. д.).

Вопросы

5.23. Определите число фаз в следующих системах:

- (а) вода в равновесии со льдом;
- (б) твердая соль в равновесии с ее насыщенным водным раствором и паром;
- (в) воздух.

5.24. Определите число компонентов в системе, содержащей шесть солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , KCl , K_2SO_4 , KNO_3) и воду.

5.25. Водород и кислород находятся в равновесии с водяным паром. Определите число компонентов в системе.

5.3.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

При полиморфных превращениях в однокомпонентной системе возможны четыре вида двухфазных равновесий: жидкость—пар, кристалл—пар, кристалл—жидкость и кристалл—кристалл; четыре вида трехфазных равновесий: кристалл—жидкость—пар, кристалл—кристалл—жидкость, кристалл—кристалл—пар и кристалл—кристалл—кристалл; при этом не учитывается возможность образования жидких кристаллов.

Для систем, в которых возможны фазовые переходы, обычно строят графическую зависимость состояния системы от внешних условий — так называемую **диаграмму состояния**.

С помощью диаграмм состояния можно определить число фаз в системе и границы их существования, охарактеризовать взаимодействие компонентов. Анализ диаграмм состояния основан на двух принципах: принципе непрерывности и принципе соответствия. Согласно **принципу непрерывности**, при непрерывном изменении параметров состояния все свойства отдельных фаз также изменяются непрерывно; свойства системы в целом изменяются непрерывно, пока число и состав фаз постоянны; изменение числа (или состава) фаз приводит к скачкообразному изменению свойств системы. Согласно **принципу соответствия**, каждой фазе соответствует определенная часть плоскости на диаграмме состояния — **поле (область) фазы**. На линии, ограничивающей поле фазы, находятся в равновесии две фазы. Каждая точка на диаграмме состояния (так называемая **фигуративная точка**) отвечает некоторому состоянию системы с определенными параметрами состояния.

Рассмотрим фазовую диаграмму воды (рис. 5.4). Поскольку вода — единственное вещество, присутствующее в системе, $K = 1$. В системе возможны три фазовых равновесия:

- между жидкостью и газом (OA — зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры)
- между твердым телом и газом (OB — зависимость давления насыщенного пара от температуры),
- между твердым телом и жидкостью (OC — зависимость температуры плавления льда от давления).

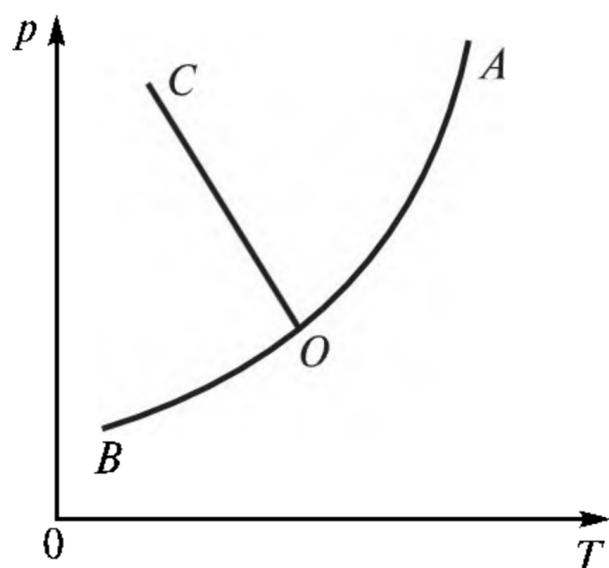


Рис. 5.4. Фазовая диаграмма воды

Все три кривые пересекаются в точке O , называемой **тройной точкой воды**. Тройная точка воды соответствует равновесию между тремя фазами водяной пар—вода—лёд. В тройной точке система трехфазна и число степеней свободы равно нулю; три фазы могут находиться в равновесии лишь при определенных температуре и давлении (тройная точка воды при $T = 273,16$ К и $p = 0,61$ кПа).

Теоретически кривую OB можно продолжить до абсолютного нуля ($T = 0$ К), а кривая давления насыщенного пара над жидкостью OA заканчивается в **критической точке воды** ($T_{кр} = 647$ К, $p_{кр} = 22$ МПа); выше критической температуры газ и жидкость не могут существовать в виде отдельных фаз. При высоких давлениях наклон кривой OC изменяется (в системе появляются новые кристаллические фазы, плотность которых, в отличие от плотности обычного льда, выше, чем у воды). Существует около 10 различных кристаллических модификаций льда. В обычных условиях земной поверхности встречается лишь одна модификация льда, так как остальные модификации существуют при давлениях выше 2000 атм.

Внутри каждой области диаграммы (поля AOB , BOC , AOC) система однофазна; число степеней свободы системы равно двум (система дивариантна), т. е. можно одновременно изменять и температуру, и давление, не вызывая изменения числа фаз в системе.

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$

На каждой из линий число фаз в системе равно двум и, согласно правилу фаз, система моновариантна, т. е. для каждого значения температуры имеется только одно значение давления, при котором система двухфазна:

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Влияние давления на температуру фазового перехода описывает **уравнение Клаузиуса—Клапейрона**¹:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{фп}}{T_{фп} \cdot V_{фп}}$$

где $\Delta H_{фп}$ — энтальпия фазового перехода, $T_{фп}$ — температура фазового перехода, а $\Delta V_{фп}$ — изменение молярного объема вещества при фазовом переходе ($\Delta V_{фп} = V_2 - V_1$, причем значение V_2 относится к состоянию, переход в которое сопровождается поглощением теплоты).

Согласно газовым законам

$$\Delta V_{фп} \approx V_{пар} = RT/p$$

$$dp/dT = (p \cdot \Delta H_{исп}) / (R \cdot T^2)$$

¹ КЛАПЕЙРОН Бенуа Поль Эмиль (1799–1864) — французский физик. Работы по термодинамике.

Разделяя переменные, получим:

$$dp/p = (\Delta H_{\text{исп}}/R) \cdot (dT/T^2)$$

Проинтегрируем левую часть в пределах от p_1 до p_2 , а правую — от T_1 до T_2 (т. е. от одной точки (p_1, T_1) , лежащей на линии равновесия жидкость—пар, до другой (p_2, T_2)):

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

Результат интегрирования запишем в виде:

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \Delta H_{\text{исп}}/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

Это уравнение может быть использовано для расчета теплоты испарения или возгонки, если известны значения давления пара при двух разных температурах.

Уравнение Клаузиуса—Клапейрона позволяет объяснить наклон кривых равновесия на диаграмме состояния однокомпонентной системы. Для переходов жидкость — пар и твердое вещество — пар $\Delta V > 0$, поэтому кривые на диаграмме состояния, отвечающие этим равновесиям, всегда отклонены вправо (повышение температуры всегда увеличивает давление насыщенного пара).

Кривая равновесия твердое вещество — жидкость на диаграмме состояния воды отклонена влево. Это объясняется тем, что плотность воды больше, чем плотность льда (обычного), т. е. плавление сопровождается уменьшением объема ($\Delta V < 0$). В этом случае увеличение давления понижает температуру фазового перехода твердое тело — жидкость (поэтому воду относят к так называемым **аномальным веществам**).

Для большинства веществ (называемых **нормальными**) $\Delta V_{\text{пл}} > 0$. Поэтому, согласно уравнению Клаузиуса—Клапейрона, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления; кривая равновесия твердое вещество — жидкость на диаграммах состояния отклонена вправо.

Рассмотрим фазовую диаграмму серы. Существуют две устойчивые кристаллические модификации серы — ромбическая ($S_{\text{ромбич}}$) и моноклинная ($S_{\text{монокл}}$). Сера может существовать в виде четырех фаз: ромбической, моноклинной, жидкой и газообразной, что показано на фазовой диаграмме (рис. 5.5), где сплошные линии ограничивают четыре поля (области): пар, жидкость и две кристаллические модификации. Каждая линия отвечает моновариантному равновесию двух фаз. Линия равновесия моноклинная сера — расплав отклонена вправо (в отличие от фазовой диаграммы воды). Это означает, что при кристаллизации серы из расплава происходит уменьшение объема. В точках A , B и C в равновесии сосуществуют три фазы (в точке A — ромбическая, моноклинная и пар, в точке B — ромбическая, моноклинная и жидкость, в точке C — моноклинная, жидкость и пар). На диаграмме есть также точка O , которая соответствует равновесию трех

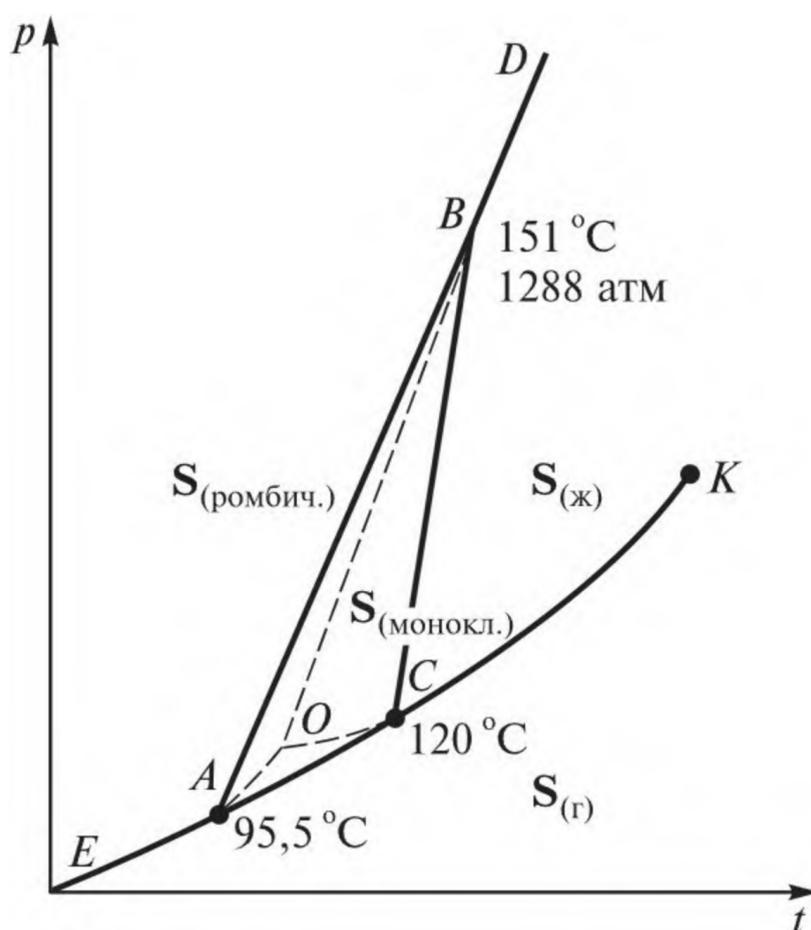


Рис. 5.5. Фазовая диаграмма серы

фаз — перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно пара, равновесного с моноклинной серой. Эти три фазы образуют **метастабильную систему**, т. е. систему, находящуюся в состоянии относительной устойчивости. Равновесия, которым соответствуют кривые OA , OB и OC (кривые возгонки, плавления и испарения соответственно), метастабильные. Превращение метастабильных фаз в термодинамически стабильную происходит очень медленно. Однако при длительном хранении все три фазы переходят в моноклинную серу, термодинамически устойчивую в условиях, отвечающих точке O . Ускорить процесс перехода можно внесением кристаллов-затравок моноклинной серы.

В случае диаграммы серы мы сталкиваемся с самопроизвольным взаимным превращением двух кристаллических модификаций, которое может происходить и в прямом, и в обратном направлениях (в зависимости от условий). Такие превращения называются **энантиотропными** (обратимыми).

Превращения кристаллических фаз, которые могут происходить лишь в одном направлении, называются **монотропными** (необратимыми), например переход белого фосфора в красный.

Вопросы

5.26. Для фазового перехода лёд — вода $dp/dT < 0$. Это означает, что при достаточно высоком давлении лёд может плавиться при температуре ниже $0\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому можно предположить, что легкость скольжения по льду на коньках связана с плавлением льда под лезвием конька (образующаяся при этом жидкая вода может выполнять роль смазки). Проверьте правильность этого предположения, используя уравнение Клаузиуса—Клапейрона.

5.27. Оцените давление пара над диэтиловым эфиром ($T_{\text{кип}} = 35,6\text{ }^\circ\text{C}$) при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.3. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем

Для двухкомпонентных систем фазовая диаграмма существенно усложняется (рис. 5.6). Поэтому, как правило, строят ее сечения при постоянной температуре или, чаще, при постоянном давлении (рис. 5.7).

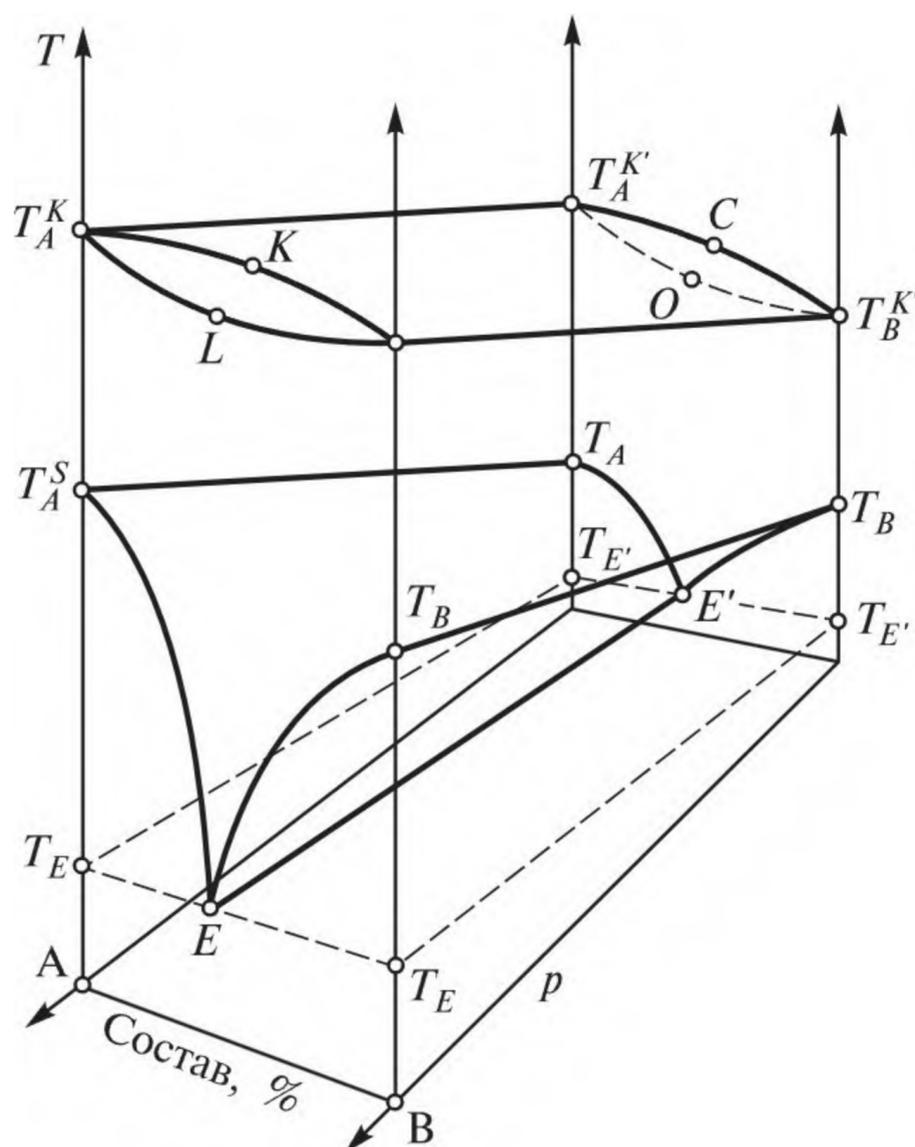


Рис. 5.6. Пример трехмерной фазовой диаграммы двухкомпонентной системы в координатах давление (p) — состав — температура (T)

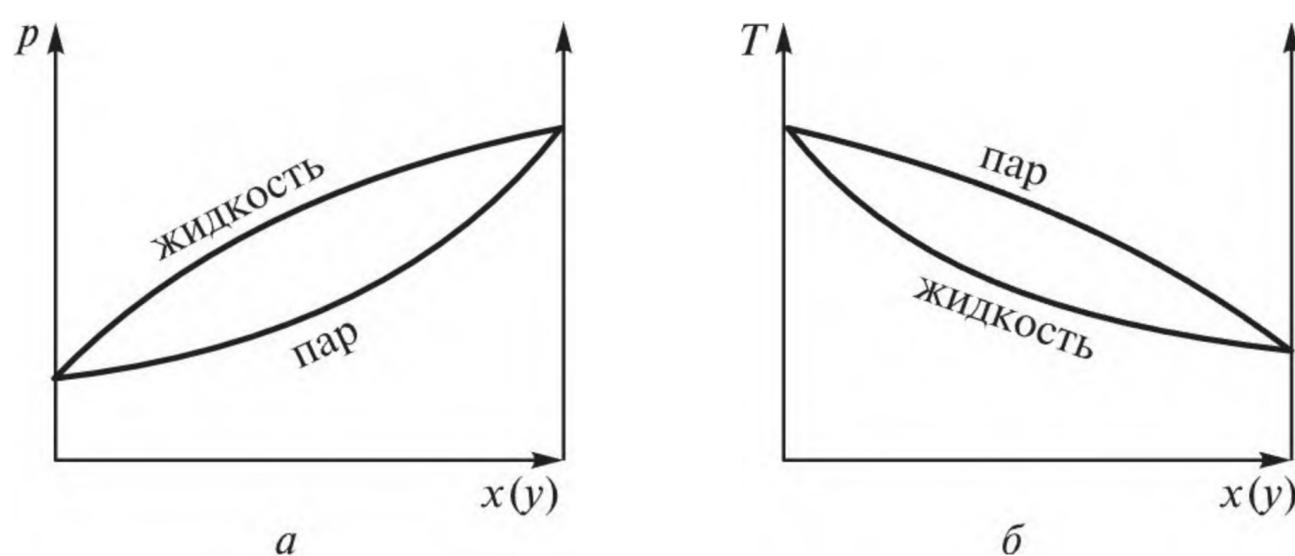


Рис. 5.7. Простейшие диаграммы кипения двухкомпонентной системы (оба компонента в обеих фазах смешиваются в произвольных отношениях) при $T = \text{const}$ (а) и $p = \text{const}$ (б)

Простейшая фазовая диаграмма двухкомпонентной системы — случай, когда два компонента могут смешиваться в любых соотношениях. На равновесных кривых такой диаграммы отсутствуют максимумы и минимумы и геометрия этих кривых по своей форме напоминает «рыбку» или «сигару» (рис. 5.8).

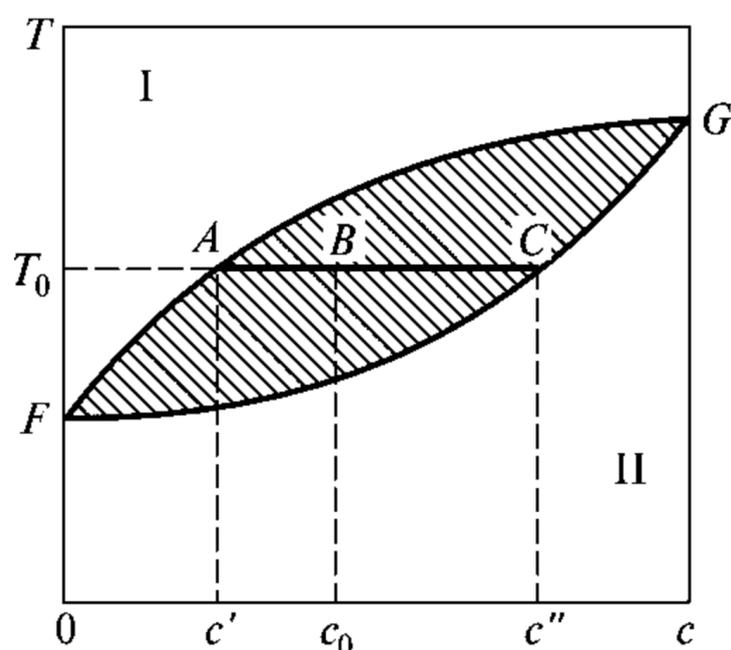


Рис. 5.8. Определение состава жидкой и газообразной фазы по диаграмме кипения

Рассмотрим двухфазную систему жидкость—пар (рис. 5.8). Точка на фазовых диаграммах называется фигуративной. Здесь в любой фигуративной точке с координатами (T, c) выше кривой FAG находится пар (высокотемпературная фаза I), а ниже кривой FCG — жидкость (низкотемпературная фаза II). Заштрихованная область между кривыми FAG и FCG — двухфазная. В любой точке внутри этой области, например в точке B , концентрации компонентов определяют по правилу рычага. Для этого через точку B проводят прямую, параллельную оси абсцисс (оси составов), — отрезки AB и BC обратно пропорциональны концентрациям компонентов (c' и c''). Точки A и C — границы области сосуществования двух фаз I и II.

В случае равновесия жидкость — пар кривую FAG называют **кривой конденсации**, а кривую FCG — **кривой кипения**. В случае равновесия твердой и жидкой фаз кривую FAG называют **линией ликвидуса** (*от лат. liquidus* — жидкий), а кривую FCG — **линией солидуса** (*от лат. solidus* — твердый).

Описанные выше фазовые диаграммы соответствуют смесям веществ, близких по свойствам, например диаграммы плавления систем Ge—Si, Ag—Au, Cu—Ni или диаграмма кипения систем бензол—толуол.

Часто кривые кипения и конденсации имеют максимумы или минимумы, и в этих экстремальных точках линии касаются (рис. 5.9). Раствор, состав которого соответствует точке касания (точка I), называют **азеотропом**. Фазовый переход (испарение) азеотропного раствора происходит без изменения состава. Когда точка касания соответствует максимуму (рис. 5.9, а), кипение жидкости произвольного состава приводит к смещению состава в точку I (азеотроп); кипение при этой температуре продолжается далее с сохранением состава (точка I) и требует нагревания. Если же касание равновесных кривых происходит в минимуме (рис. 5.9, б), то при кипении состав жидкости стремится к одному из компонентов (чистому веществу A или B) и, несмотря на то что жидкость кипит, она охлаждается — азеотропная точка соответствует более низкой температуре, чем начальные условия.

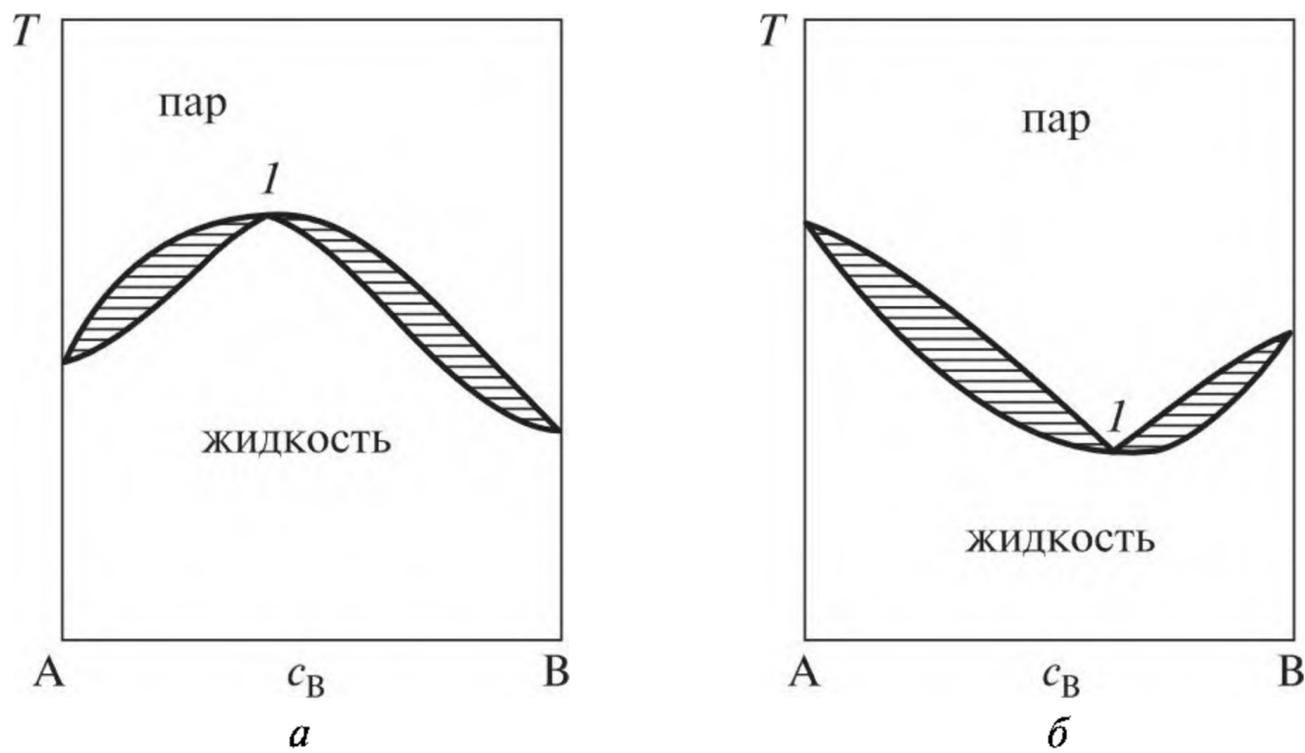


Рис. 5.9. Примеры диаграмм состояния систем, в которых: (а) теплота смешения в жидкости меньше, чем в паре; (б) теплота смешения в жидкой фазе больше, чем в паре

Для двухкомпонентной системы, в которой отсутствует взаимная растворимость в твердом состоянии, фазовая диаграмма приведена на рис. 5.10, а. Эта система содержит два компонента и три фазы (кристаллы компонента А, кристаллы компонента В, жидкая фаза). На этой диаграмме линия солидуса ecf параллельна оси концентраций.

Температура кристаллизации чистых веществ (компонентов) постоянна. На рис. 5.10, б показаны кривая охлаждения компонента А и кривые I и II при увеличении содержания второго компонента. Температура кристаллизации понижается по линии ликвидуса acb , которая состоит из двух

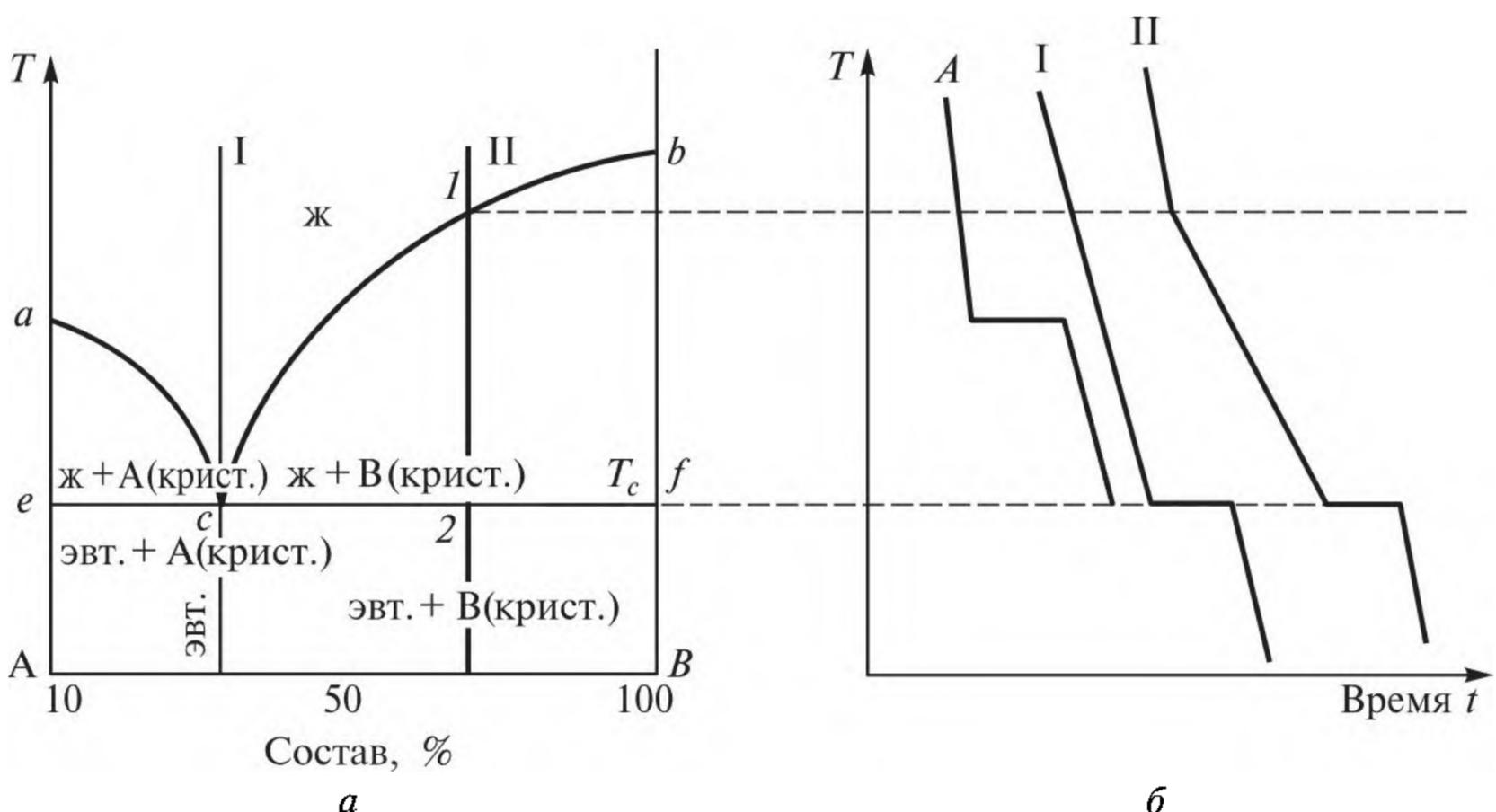


Рис. 5.10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы (а), в которой отсутствует взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии, и кривые охлаждения (б)

ветвей, сходящихся в одной точке c . Эта точка отвечает **эвтектике** (от греч. *eutektos* — легкоплавящийся).

Эвтектика (эвтектический сплав) — это механическая смесь разнородных кристаллов, кристаллизующихся одновременно при постоянной, самой низкой для рассматриваемой системы температуре.

Рассмотрим охлаждение расплава I. Кривая охлаждения этой эвтектической смеси, соответствующей концентрациям компонентов в точке c (сплав I), аналогична кривым охлаждения чистых компонентов (рис. 5.10, б). До температуры T_c смесь компонентов охлаждается в жидком состоянии, а затем начинается одновременная кристаллизация обоих компонентов. На кривой охлаждения наблюдается **температурная остановка**, т. е. процесс протекает при постоянной температуре, поскольку, согласно правилу фаз, в двухкомпонентной системе, содержащей три фазы (жидкость и кристаллы компонентов А и В), при постоянном давлении число степеней свободы равно нулю:

$$C = 2 - 3 + 1 = 0$$

Ниже находится эвтектическая смесь кристаллов компонентов А и В. Эта смесь всегда однородна (мелкие кристаллы двух компонентов).

Кристаллизация расплавов другого состава происходит по-другому. Рассмотрим процесс охлаждения смеси состава II (рис. 5.10). До точки 1 охлаждается жидкость. При температуре, соответствующей точке 1, начинается образование центров кристаллизации компонента В (находящегося в избытке). На кривой охлаждения отмечается перегиб (критическая точка), поскольку скорость охлаждения расплава уменьшается (вследствие выделения теплоты кристаллизации). Итак, на участке 1—2 идет процесс кристаллизации — температура понижается, так как, согласно правилу фаз, в двухкомпонентной системе, содержащей две фазы (жидкость и кристаллы компонента В), при постоянном давлении число степеней свободы равно единице:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1$$

При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса до эвтектического, и далее при постоянной температуре T_c кристаллизуется эвтектический сплав. Ниже точки 2 охлаждается смесь, состоящая из кристаллов первоначально закристаллизовавшегося компонента В и эвтектики.

В системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис. 5.11) при кристаллизации выделяются не кристаллы чистых компонентов, а твердые растворы, образующиеся, например, при внедрении атомов одного компонента в междоузлия кристаллической решетки другого компонента. На диаграмме (рис. 5.11) кристаллы фазы α — это твердые растворы внедрения В в А; кристаллы фазы β — твердые растворы внедрения А в В. Линия ликвидуса $T_A E T_B$ —

граница жидкой фазы, линия солидуса $T_A M E N T_B$ — граница твердой фазы. Линии MK и LN показывают температурную зависимость растворимости B в A и A в B соответственно (в твердом состоянии). При охлаждении расплава до T_2 выделяются первые кристаллы твердого раствора β , кристаллизация твердого раствора продолжается до температуры T_3 . В интервале температур от T_3 до T_4 идет охлаждение кристаллов β . При T_4 начинается перекристаллизация твердого раствора β , которая сопровождается небольшим выделением тепла. В результате перекристаллизации выделяются первые кристаллы твердого раствора α состава $4'$. При дальнейшем охлаждении состав кристаллов β изменяется по линии $T_4 L$, кристаллов α — по линии $T_4' K$.

Если между компонентами A и B происходит взаимодействие с образованием устойчивого соединения $A_x B_y$ (рис. 5.12), диаграмму можно рассматривать как совокупность двух независимых диаграмм с эвтектикой: $A - A_x B_y$ и $A_x B_y - B$. При **конгруэнтном** плавлении (т. е. без разложения; *от лат. congruentis* — соразмерный) соединения $A_x B_y$ состав жидкой фазы соответствует составу твердой фазы. Соединение плавится при T_m , и его кристаллизация протекает так же, как кристаллизация расплава чистого компонента.

Другой случай — когда компоненты A и B могут взаимодействовать между собой с образованием соединения $A_x B_y$, которое плавится **инконгруэнтно**, т. е. с разложением (рис. 5.13). При **инконгруэнтном** плавлении составы жидкой и твердой фаз различны. При нагревании системы происходит разложение $A_x B_y$ при **температуре перитектики** T_p (*от греч. peritéko* — плавлю, расплавляю, разжижаю) (линия KL). При охлаждении системы на линии перитектики происходит образование $A_x B_y$ и кристаллов компонента

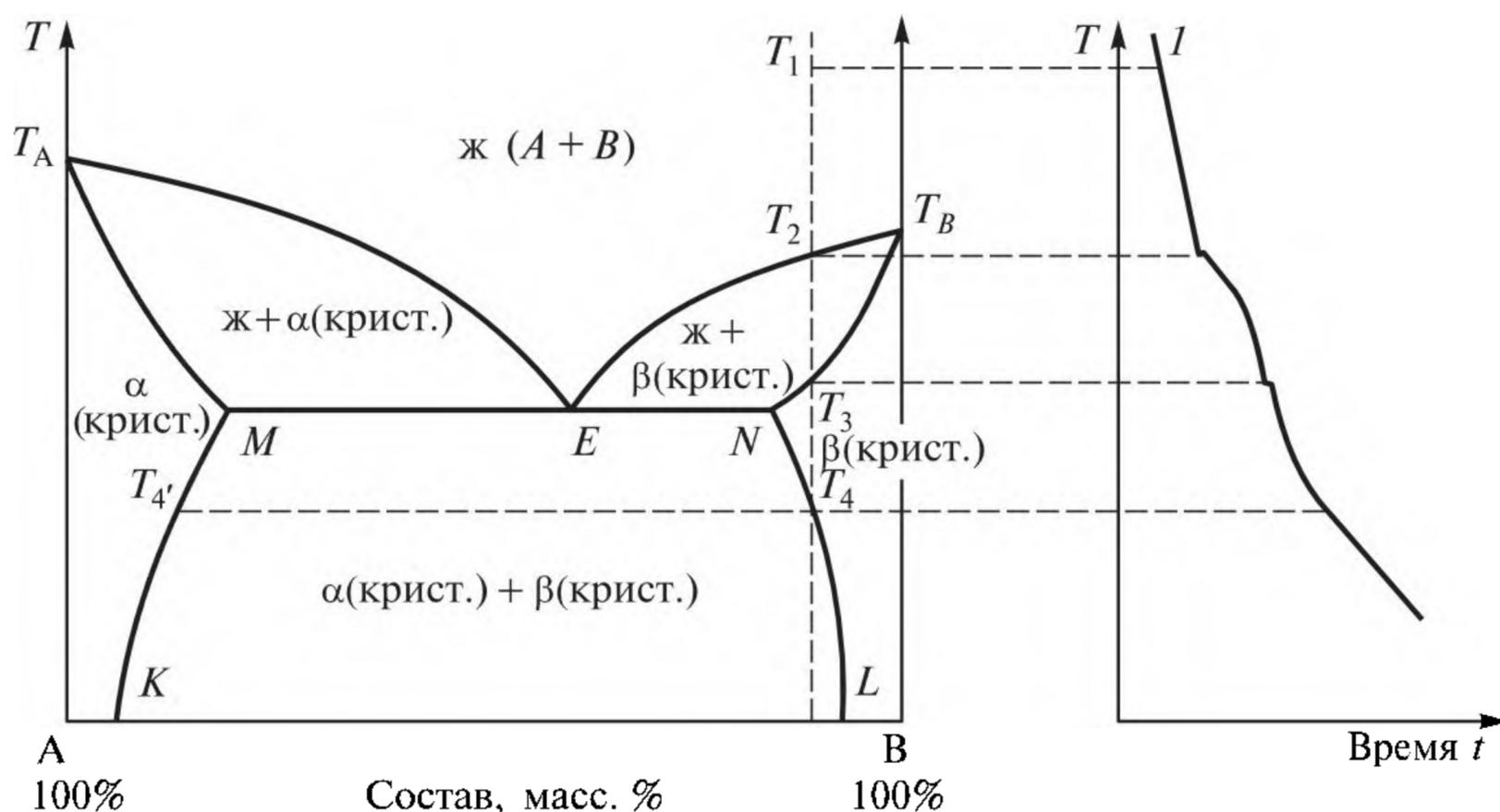


Рис. 5.11. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

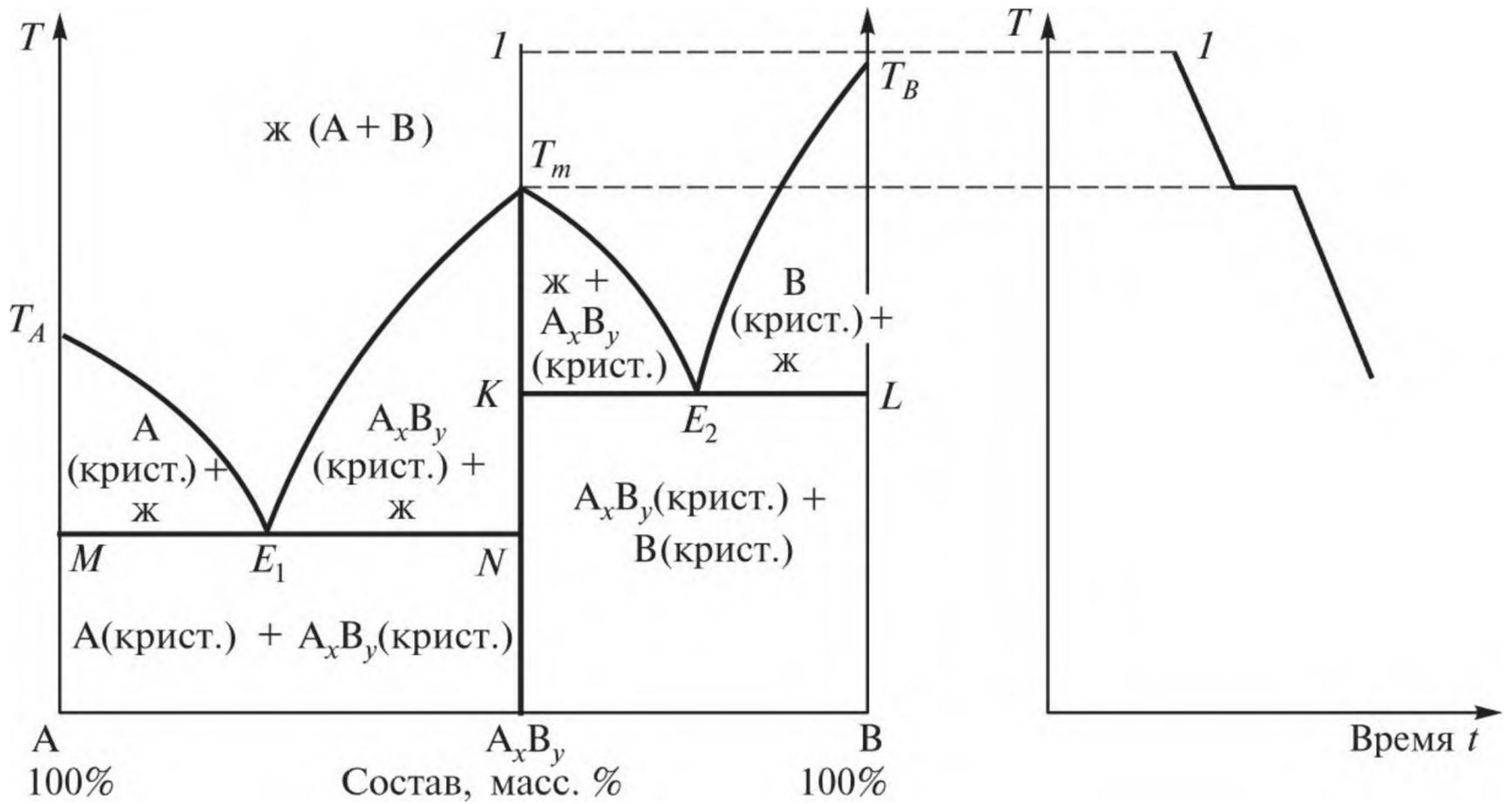


Рис. 5.12. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение, плавящееся конгруэнтно (без разложения)

В в равновесии с жидкой фазой. Это равновесие невариантно, так как в системе одновременно присутствуют три фазы.

До точки T_1 температура расплава понижается плавно. При температуре T_1 начинается кристаллизация компонента В; она продолжается до температуры перитектики T_p . При T_p ранее образованные кристаллы В полностью растворяются в жидкости, а затем образуются кристаллы состава A_xB_y ; при этом жидкость остается в избытке. Температура сохраня-

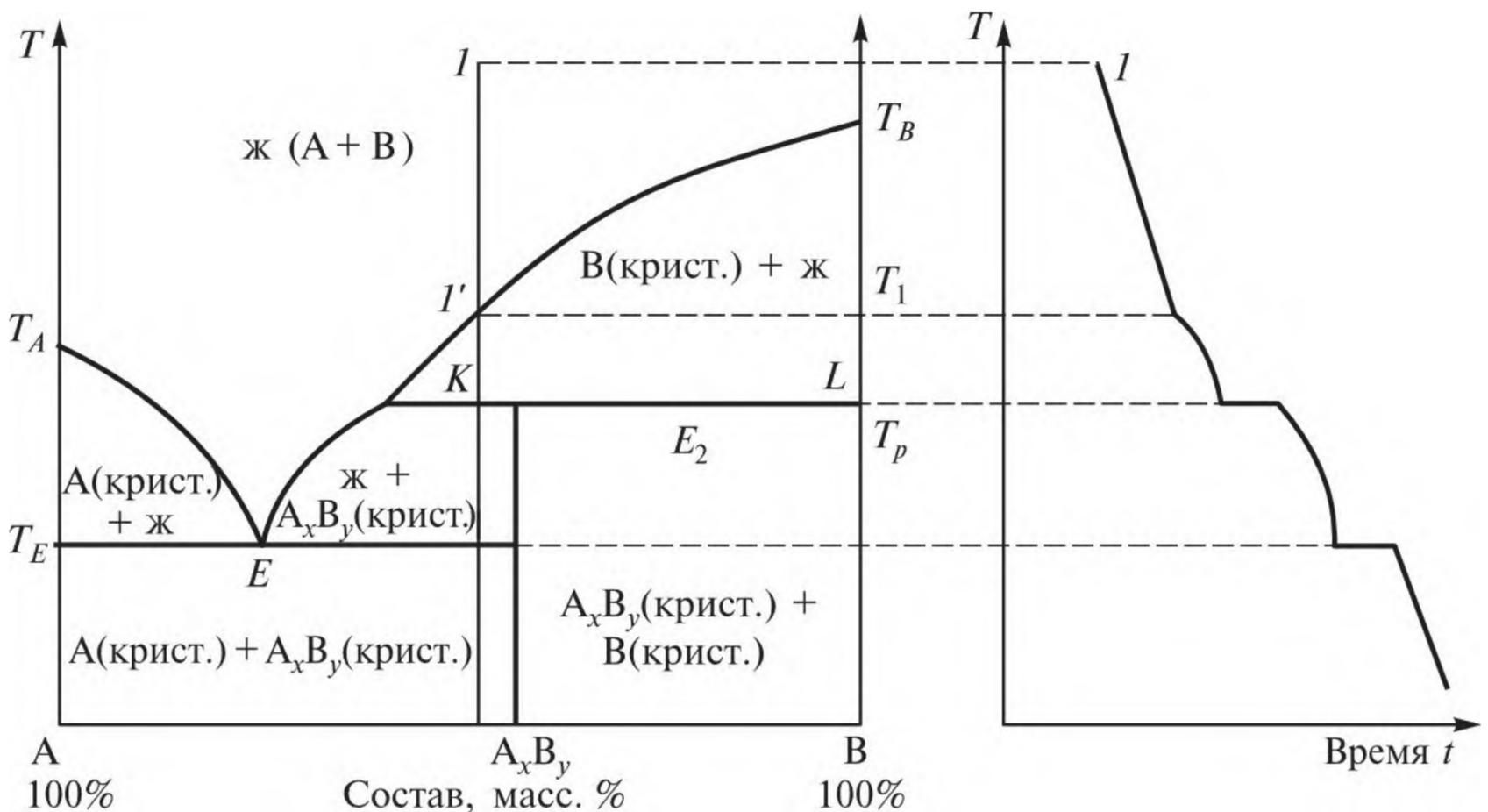


Рис. 5.13. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение, плавящееся инконгруэнтно (с разложением)

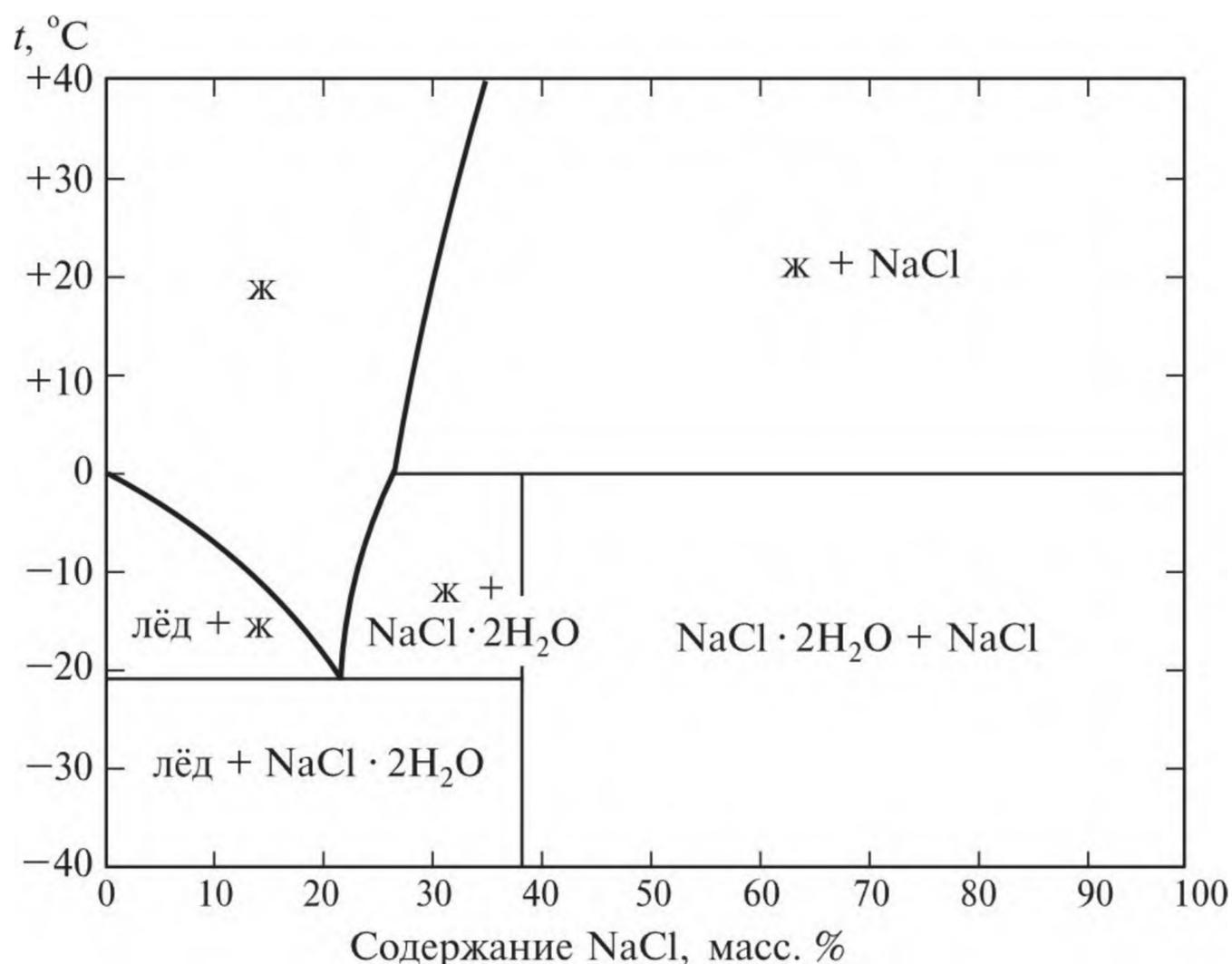


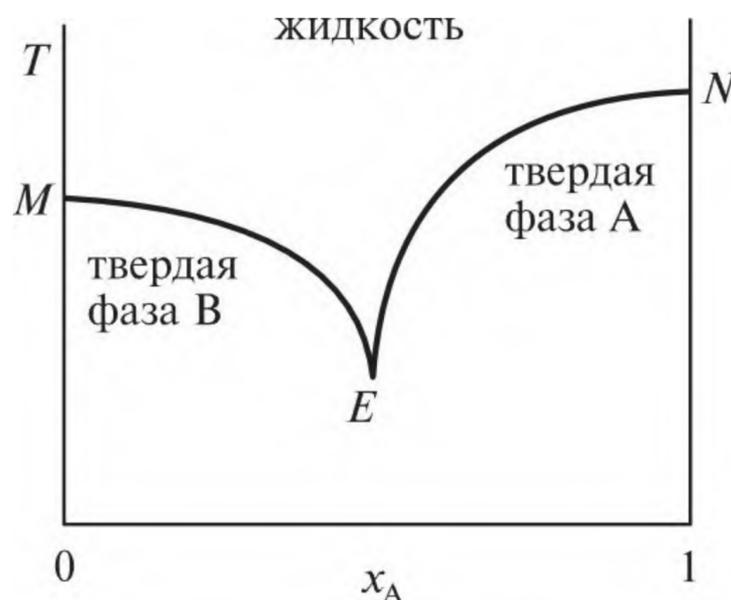
Рис. 5.14. Фазовая диаграмма системы NaCl—H₂O

ется постоянной благодаря выделению тепла при образовании соединения A_xB_y . Кристаллизация A_xB_y продолжается до температуры эвтектики. В ходе кристаллизации состав жидкой фазы меняется по линии KE . При T_E начинается одновременная кристаллизация веществ A и A_xB_y . Температура остается постоянной до завершения кристаллизации эвтектики. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура смеси кристаллов A и A_xB_y .

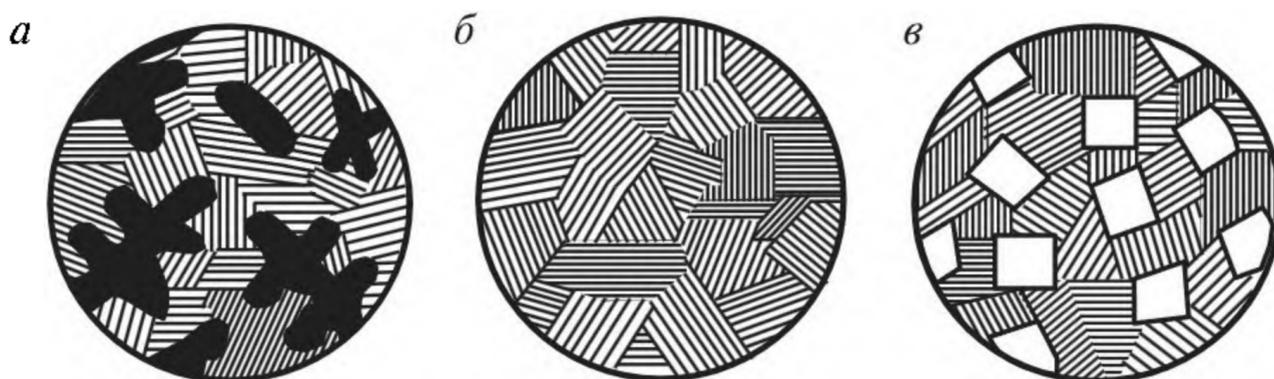
Частный случай двухкомпонентных систем — системы, в которых один из компонентов — вода. Для этих систем фазовые диаграммы показывают зависимость растворимости вещества от температуры и от состава жидкой фазы. В таких системах нередко кристаллизуются ассоциаты растворенных веществ с молекулами воды различного состава, которые называются кристаллогидратами; они могут растворяться как конгруэнтно, так и инконгруэнтно (см. рис. 5.12 и 5.13). Рассмотрим, например, систему NaCl—H₂O (рис. 5.14). Температуры плавления льда и хлорида натрия существенно различаются, поэтому на фазовой диаграмме приведена лишь часть линии ликвидуса. Температура плавления (замерзания) чистой воды (содержание соли равно нулю) 0 °С. При увеличении содержания соли в воде температура этого фазового перехода уменьшается. Минимальная температура существования жидкой фазы (раствора) соответствует точке эвтектики (-21,2 °С). Следует отметить, что рассматриваемая система содержит инконгруэнтно плавящийся кристаллогидрат, устойчивый при температуре ниже 0,1 °С.

Вопросы

5.28. Что изображено неправильно на фазовой диаграмме?



5.29. Где есть эвтектика?



5.3.4. Очистка веществ

Изучение диаграмм состояния помогает выбрать оптимальные составы смесей и сплавов, определить эффективность процессов разделения и глубокой очистки веществ при перегонке, зонной плавке и т. д. Диаграммы состояния используют в материаловедении, металлургии, металловедении, химии, геологии и других областях.

Простейший пример — бинарная смесь из двух идеальных растворов: твердого и жидкого. При равновесии жидкой (liquid) и твердой (solid) фаз концентрации компонентов А и В обозначим $x_A^ж$, $x_B^ж$ и $x_A^{тв}$, $x_B^{тв}$.

Для процесса плавления $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_{пл}}^\circ - TS_{T_{пл}}^\circ$.

Концентрации компонентов связаны соотношением, где K — отношение равновесных концентраций в разных фазах, или **коэффициент распределения**.

$$\ln \frac{x_A^ж}{x_A^{тв}} = \frac{\Delta H_A^{пл} - T\Delta S_A^{пл}}{RT} = \ln K$$

Всегда выполняются следующие неравенства: $\Delta S_A^{пл} \neq 0$ и $\Delta H_A^{пл} \neq 0$. Поэтому $K \neq 1$.

Таким образом, равновесные концентрации одного и того же вещества в разных фазах не могут быть равны. Это свойство бинарных систем ши-

роко используется для глубокой очистки веществ путем многократного повторения процессов испарения — конденсации или плавления — кристаллизации. Эти методы очистки веществ, происходящие без химических превращений, называются **физическими**.

У некоторых веществ оказывается такое сочетание термодинамических свойств (H, S, C_p), при котором $\Delta H_A^{\text{пл}} - T\Delta S_A^{\text{пл}} = 0$, поэтому $K = 1$. На практике для некоторых растворов, свойства которых отличаются от идеального поведения, коэффициент распределения равен единице, тогда полного разделения компонентов невозможно добиться.

Процессу очистки также может препятствовать образование **азеотропной смеси** двух или более жидкостей; состав азеотропа не изменяется при кипении — равновесные жидкая и газовая (паровая) фазы имеют одинаковый состав. Температура кипения азеотропной смеси может быть меньше или больше (**положительные** и **отрицательные азеотропы**) температуры кипения низкокипящего компонента. Изменение давления влияет не только на температуру кипения, но и на состав азеотропа, поэтому некоторые азеотропные смеси разделяют перегонкой под вакуумом.

Многие вещества образует друг с другом так называемые «эвтектические смеси». Если у двух веществ в твердом состоянии практически отсутствует взаимная растворимость, при охлаждении их смеси один из компонентов должен выделяться в виде кристаллов, не содержащих примесей. Однако в реальных условиях после отделения жидкой фазы (маточного раствора) получают кристаллы, загрязненные примесью второго компонента. Тем не менее этим способом можно получить основной компонент достаточно чистым.

В эвтектической точке составы твердой и жидкой фаз одинаковые, и простой кристаллизацией разделить эвтектическую смесь не удастся. Для получения чистого вещества используют метод перекристаллизации (добавляя вспомогательные вещества, например растворитель) или несколько методов очистки.

Твердые растворы невозможно разделить перекристаллизацией, но с помощью специальных приемов можно добиться достаточно высокого **коэффициента очистки**, когда отношение содержания примеси в неочищенном веществе после его очистки отвечает заданным требованиям.

Вопросы

5.30. Чем объяснить то, что выпускаемый в промышленности этиловый спирт имеет концентрацию 96% (по массе)?

5.31. При очистке алюмоаммонийных квасцов, предназначенных для изготовления рубиновых лазеров, не удастся избавиться перекристаллизацией от примеси Fe^{3+} , так как алюмоаммонийные и железоаммонийные квасцы изоморфны¹; при $\text{pH} \sim 2$ коэффициент очистки не превышает 10. Что можно предпринять?

¹ Изоморфизм — способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах.

ОСНОВЫ ХИМИИ РАСТВОРОВ

6 Общие свойства растворов

6.1. Основные определения

При смешении двух или более веществ между ними может произойти химическая реакция с образованием новых веществ или же они могут образовывать однородную смесь, т. е. **раствор**. В отличие от соединения (например, кристаллогидрата соли), состав раствора можно изменять в определенных пределах без нарушения его однородности (гомогенности).

Раствор — это гомогенная (однофазная) система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

От растворов следует отличать **дисперсные (двухфазные) системы**, состоящие из двух или более фаз, которые практически не смешиваются и не реагируют друг с другом, и где одно (или более) вещество (**дисперсная фаза**) распределено в другом веществе (**дисперсионной среде**). Фазы можно разделить физическими методами (центрифугированием, сепарированием и т. д.). Принято считать, что системы с частицами размером более 100 нм образуют грубодисперсные системы (взвеси), от 1 до 100 нм — тонкодисперсные (коллоидные) системы, менее 1 нм — истинные растворы. Дисперсные системы классифицируют также на основе агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы. Поскольку вещества существуют в трех агрегатных состояниях, они предположительно могут давать девять типов дисперсных систем, но при смешивании газов двухфазная система не образуется. Примеры дисперсных систем приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Классификация дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Газ	Жидкость	Аэрозоли: смог, облако, туман
	Твердое вещество	Аэрозоли: пыль, дым, порошок
Жидкость	Газ	Пены, газированная вода
	Жидкость	Эмульсии: нефть, кремы, молоко
	Твердое вещество	Суспензии, пасты
Твердое вещество	Газ	Окклюзии: твердые пены
	Жидкость	Окклюзии: твердые эмульсии
	Твердое вещество	Окклюзии: горные породы, композиты

Растворы образуют вещества в любом агрегатном состоянии; бывают твердые и жидкие растворы и газовые смеси. Обычно для раствора выделяют **растворитель** и **растворенное вещество**. Как правило, **растворителем** считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве, либо компонент, который при образовании раствора не меняет своего агрегатного состояния; если один из компонентов раствора — жидкость, а остальные — твердые вещества либо газы, растворителем считают жидкое (в рассматриваемых условиях) вещество. Для водных растворов растворителем почти всегда считают воду. Деление на растворитель и растворенное вещество условно и не имеет термодинамического смысла.

Для раствора как термодинамической системы всегда указывают следующие параметры: температура, давление, содержание растворенного вещества.

Способность вещества растворяться в растворителе характеризуют **растворимостью** — концентрацией **насыщенного раствора** при определенной температуре и давлении.

Твердое вещество при растворении в жидком растворителе вначале образует **ненасыщенный раствор**, в котором могут быть растворены дополнительные порции вещества. Растворение вещества происходит до тех пор, пока оно не перестанет переходить в раствор и остается в виде твердой фазы (осадка), образуется **насыщенный раствор**. В насыщенном растворе между жидкой фазой и осадком устанавливается состояние гетерогенного равновесия, при котором частицы твердого вещества постоянно переходят из твердой фазы в раствор и обратно. Например,



При $T = \text{const}$ состав насыщенного раствора постоянный. В особых условиях (например, при осторожном охлаждении горячего ненасыщенного раствора) можно получить **пересыщенный раствор**. **Пересыщенные растворы** — это неустойчивые (метастабильные) однофазные системы; в них содержание (концентрация) вещества выше, чем в насыщенном. Добавление в такой раствор одного кристалла мгновенно вызывает кристаллизацию растворенного вещества (во всем объеме раствора одновременно появляется множество кристаллов), и раствор становится насыщенным. Итак, концентрация растворенного вещества в ненасыщенном растворе меньше, в пересыщенном больше, а в насыщенном равна растворимости вещества в данном растворителе при заданной температуре.

Состав раствора можно выразить различными способами (табл. 6.2).

Вопросы

6.1. Определите молярность 6%-го раствора Na_2S ; плотность раствора 1067 г/л.

6.2. Какую массу (в граммах) воды нужно выпарить из 200 г 5%-го раствора хлорида натрия, чтобы получить 11%-й раствор?

Таблица 6.2

Способы выражения состава раствора^a

Концентрация	Размерность	Формула для расчета
Массовая доля растворенного вещества В	Безразмерная величина	$w(B) = \frac{m(B)}{m(p)}$
Молярная концентрация растворенного вещества В (молярность раствора)	моль/л (раствора)	$c(B) = \frac{n(B)}{V(p)}$
Эквивалентная концентрация растворенного вещества В (нормальность раствора)	моль/л (раствора)	$c_{eq}(B) = \frac{n_{eq}(B)}{V(p)}$
Растворимость (коэффициент растворимости) вещества В	г/100 г (растворителя)	$k_s = \frac{m(B)}{m(s)}$
Мольная доля растворенного вещества В	Безразмерная величина	$x(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(s)}$
Массовая концентрация растворенного вещества В	г/л (раствора)	$\rho(B) = \frac{m(B)}{V(p)}$
Моляльная концентрация растворенного вещества В (моляльность раствора)	моль/кг (растворителя)	$m = \frac{n(B)}{m(s)}$

^a Обозначения: В — растворенное вещество, р-р — раствор, s — растворитель (от англ. solvent — раствор).

6.2. Термодинамика процесса растворения

Согласно второму началу термодинамики, при $p, T = \text{const}$ вещества могут самопроизвольно растворяться в растворителе, если в результате этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается:

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T\Delta S_{\text{раств}} < 0$$

Напомним, что $\Delta H_{\text{раств}}$ — энтальпийный, а $T\Delta S_{\text{раств}}$ — энтропийный факторы растворения.

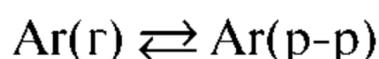
При растворении жидких и твердых веществ энтропия системы обычно возрастает ($\Delta S > 0$), так как растворяемые вещества переходят из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Вклад энтропийного фактора в растворимость очень существенен при высоких температурах, поскольку в этих условиях произведение $T\Delta S$ велико по абсолютной величине, что заметно уменьшает энергию Гиббса. При растворении газов в жидкости энтропия системы обычно уменьшается ($\Delta S < 0$), так как растворяемое вещество переходит из менее упорядоченного состояния (молекулы газов почти всегда распределены в большом объеме, в общем случае объем неограничен) в более упорядоченное (жидкость занимает конечный, как правило небольшой по сравнению с газами, объем). Газы лучше раство-

ряются при низкой температуре, потому что в этом случае значение произведения $T\Delta S$ уменьшается по абсолютной величине, т. е. чем ниже температура T , тем меньше энергия Гиббса.

При растворении вещества энтальпия системы может как увеличиваться, так и уменьшаться, поскольку тепловой эффект растворения складывается из теплового эффекта разрушения структуры растворяемого вещества и растворителя (эндотермические процессы) и теплового эффекта образования новых связей при *сольватации*¹ растворяемого вещества (экзотермический процесс).

В насыщенном растворе твердого, жидкого или газообразного вещества между раствором и нерастворенным веществом устанавливается фазовое равновесие. График зависимости равновесного состава растворов от температуры (а также от давления либо других внешних параметров) называют **диаграммой растворимости**. Это частный случай диаграмм состояния, широко используемых в химической термодинамике.

Рассмотрим простейшую систему — раствор газа в жидкости, в которой отсутствуют взаимодействия между растворенным газом и растворителем, например равновесная система газообразный аргон — раствор аргона в воде:



Применим к этой системе принцип Ле Шателье, чтобы показать влияние температуры и давления на растворимость газов. Процесс растворения аргона в воде характеризуется $\Delta v = -1 < 0$. При увеличении давления равновесие смещается вправо, и растворимость (концентрация вещества в насыщенном растворе) аргона увеличится. При понижении давления растворимость газов уменьшается.

Фазовые равновесия часто можно формально рассматривать как химическую реакцию и применять закон действующих масс. Запишем условие равновесия для нашей системы (раствор аргона в воде):

$$\frac{[\text{Ar}](р-р)}{[\text{Ar}](г)} = K_c(T)$$

Из уравнения состояния идеального газа

$$pV = nRT$$

следует, что

$$p = cRT$$

$$[\text{Ar}](г) = \frac{p}{RT}$$

¹ *Сольватация* (от лат. solvo — растворяю) — это взаимодействие молекул растворенного вещества (или их ассоциатов) с молекулами растворителя. В водных растворах происходит *гидратация*.

$$[\text{Ar}]_{(p-p)} = \frac{K_c}{RT} p = K_p(T) p$$

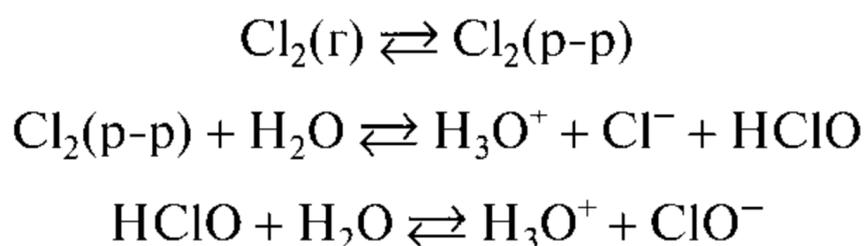
Последнее соотношение выражает **закон Генри**¹, экспериментально установленный в 1807 г.:

При $T = \text{const}$ растворимость газов в жидкостях прямо пропорциональна давлению.

Чтобы оценить влияние температуры на растворимость газов (например, аргона), необходимо установить знак теплового эффекта процесс растворения газов. Между одноатомными молекулами газообразного аргона взаимодействие отсутствует. Тепловой эффект разрушения связей в растворителе при растворении веществ обычно также очень невелик. Поэтому при растворении газа знак теплового эффекта определяет процесс сольватации молекул газа растворителем (в водных растворах происходит гидратация). При растворении большинства газов тепло выделяется, т. е. этот процесс экзотермический.

Согласно принципу Ле Шателье, при высоких температурах растворимость газов уменьшается, а при низких увеличивается.

Для газов, вступающих в химическое взаимодействие с растворителем, процесс растворения более сложный. Примерами могут служить процессы растворения в воде хлора, галогеноводородов, аммиака и диоксида серы. Так, при растворении хлора устанавливаются следующие равновесия:



Однако основные закономерности остаются, как правило, прежними: растворимость газа увеличивается при повышении давления и уменьшается при повышении температуры.

При смешении двух жидкостей возможны три случая: 1) неограниченная взаимная растворимость; 2) взаимная растворимость отсутствует; 3) взаимная растворимость ограничена.

Диаграмма растворимости двух жидкостей А и В с ограниченной взаимной растворимостью (например, система нитробензол—*n*-гексан) в координатах состав — температура приведена на рис. 6.1. В любой точке *a'* вне заштрихованной области существует ненасыщенный раствор одного компонента в другом. На кривой, ограничивающей заштрихованную область, любая точка (фигуративная точка) указывает состав насыщенного раствора при соответствующей температуре. В любой точке *a* внутри заштрихованной области, которая называется **областью расслаивания**, присутствуют две фазы: насыщенный раствор А в В (состава *b*) и насыщенный раствор В в А

¹ ГЕНРИ Уильям (1774–1836) — английский химик. Известен исследованиями, связанными в основном с газами.

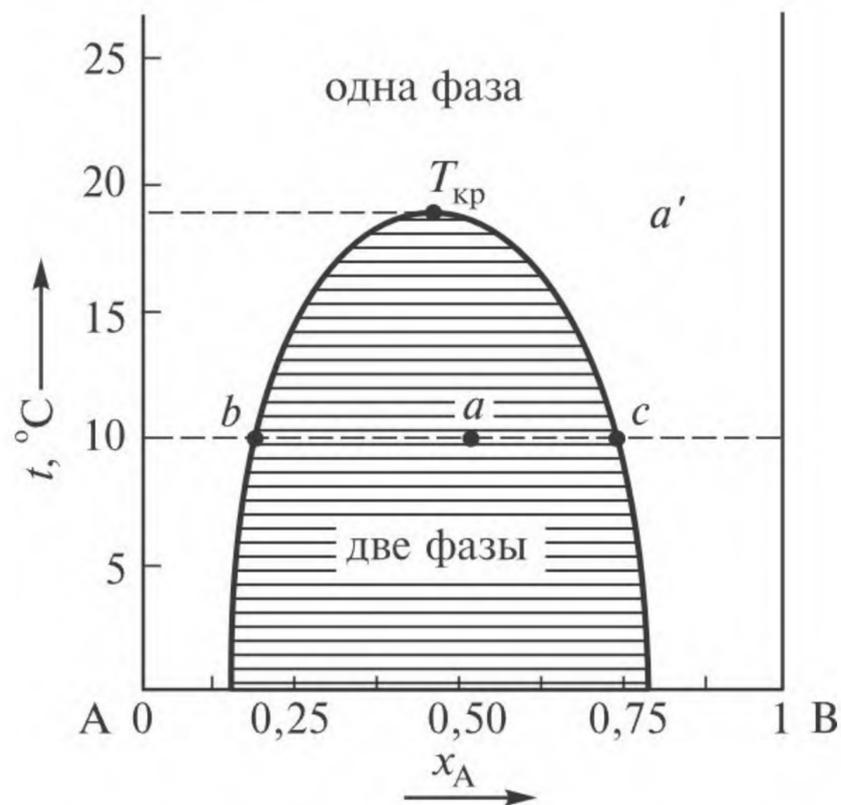


Рис. 6.1. Диаграмма растворимости системы нитробензол—*n*-гексан

(состава c). Во многих системах выше **критической температуры растворимости (растворения) $T_{кр}$** наступает неограниченная взаимная растворимость компонентов — образуется однофазная система. Если кривая, ограничивающая область расслаивания, имеет максимум (рис. 6.1), температуру $T_{кр}$ называют **верхней критической температурой растворимости**, если минимум — **нижней критической температурой растворимости**. В некоторых системах (например, вода—никотин) взаимная растворимость существует только в области между двумя $T_{кр}$. Изменение давления влияет на взаимную растворимость жидкостей существенно меньше, чем на растворимость газов в жидкостях.

При растворении твердых веществ в жидкости изменение объема чаще всего невелико и практически не влияет на растворимость. Влияние температуры зависит от теплового эффекта растворения, который определяется суммой энергии кристаллической решетки и энергии сольватации частиц. При растворении твердых веществ с ионной решеткой слагаемые теплового эффекта могут существенно различаться по величине и даже иметь разные знаки.

Для большинства ионных соединений энергия, выделяемая при сольватации ионов, не компенсирует энергию, затрачиваемую на разрушение кристаллической решетки, и процесс растворения таких веществ происходит с поглощением тепла. Поэтому растворимость большинства твердых веществ при нагревании увеличивается. Тепловой эффект растворения в воде некоторых веществ (NaCl , LiOH , K_2SO_3) близок к нулю, поэтому растворимость этих веществ мало зависит от температуры. Другие вещества (MnSO_4 , Li_2CO_3 , CaCrO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) растворяется в воде с выделением теплоты; их растворимость с повышением температуры уменьшается (рис. 6.2).

Рассмотрим диаграмму растворимости твердого вещества, растворимость которого возрастает с повышением температуры (рис. 6.3).

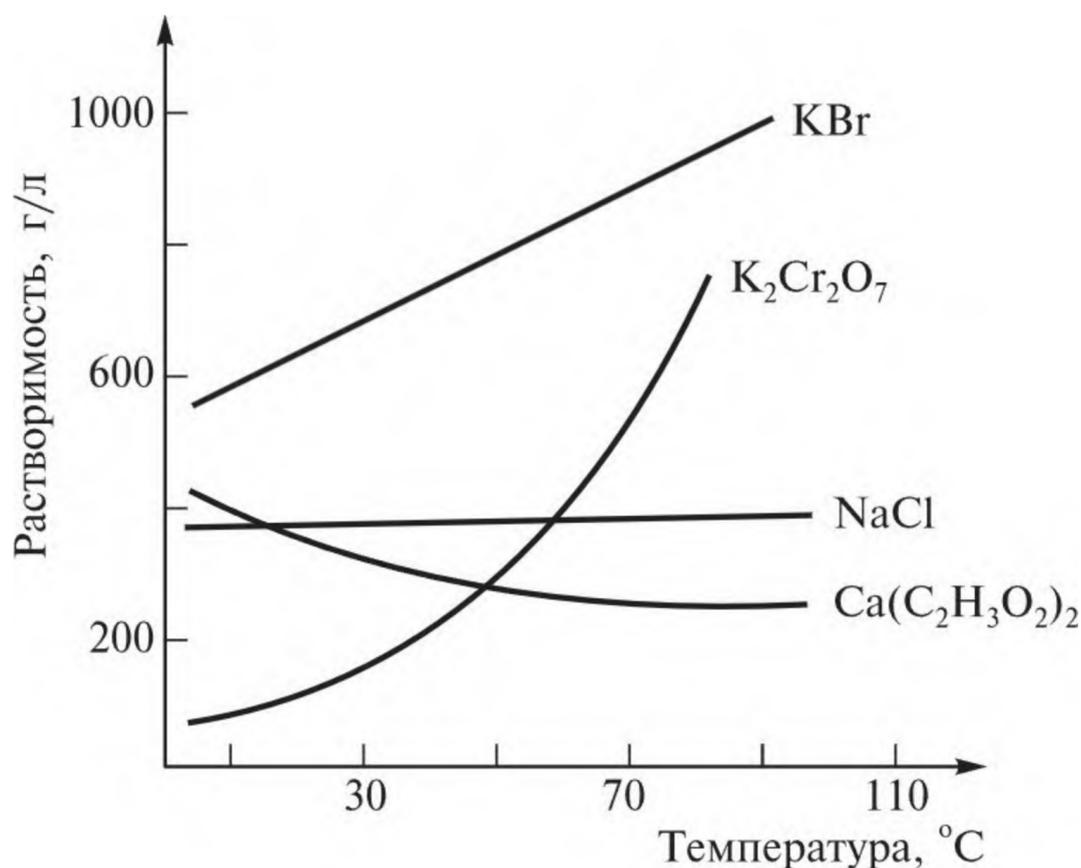


Рис. 6.2. Зависимость растворимости в воде солей KBr, NaCl, $K_2Cr_2O_7$ и $Ca(C_2H_3O_2)_2$ от температуры

Кривая растворимости ABC отвечает фазовому равновесию кристаллы — насыщенный раствор. Ниже кривой растворимости находится область ненасыщенных растворов 3 . В этой области раствор любого состава способен растворять дополнительные количества вещества. Например, если к раствору, состав которого отвечает точке K , добавлять вещество B , происходит непрерывное растворение вещества B , причем температура T_2

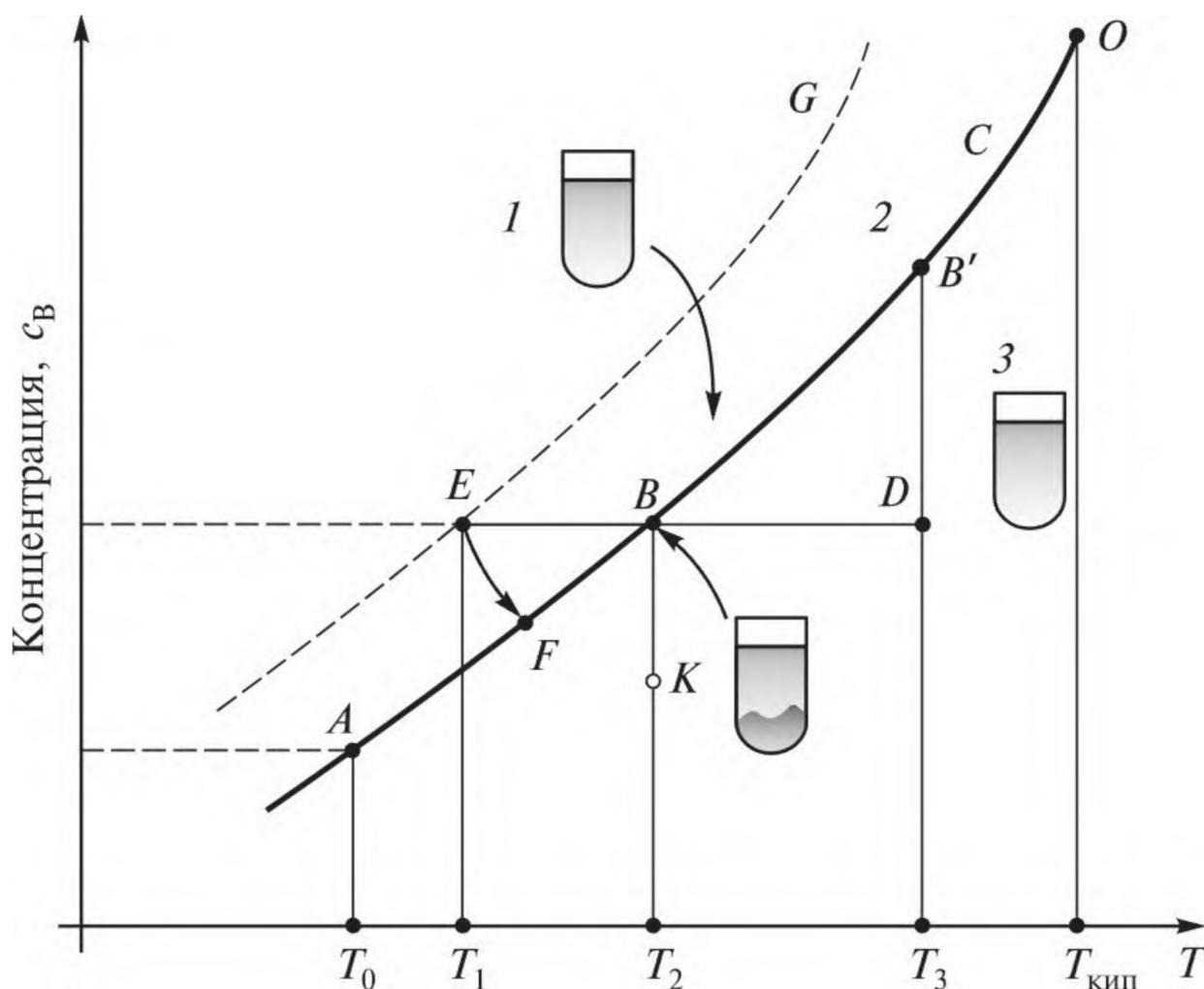


Рис. 6.3. Диаграмма (политерма) растворимости: ABC — кривая растворимости; EG — кривая пересыщения; 1 — область нереализуемого пересыщения; 2 — область неустойчивых (метастабильных) пересыщенных растворов; 3 — область ненасыщенных растворов

остаётся постоянной. Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация раствора не увеличится от точки K до точки B . При дальнейшем добавлении кристаллов вещества B к его насыщенному раствору, например, отвечающему точке B , концентрация раствора не изменяется, а все добавленное вещество останется в виде твердой фазы (осадка) в равновесии с насыщенным раствором.

В результате нагревания раствора, насыщенного при температуре T_2 , до температуры T_3 кристаллы растворяются, и состав раствора изменяется вдоль кривой растворимости, пока не достигнет состава B' , соответствующего насыщенному раствору при температуре T_3 (если хватит кристаллов).

При повышении температуры до $T_{\text{кип}}$ и наличии твердого вещества можно достигнуть тройной точки O , где сосуществуют насыщенный раствор, газообразная фаза (пар) и твердая фаза вещества B . Точка O — температура кипения насыщенного раствора вещества B (при заданном внешнем давлении). Температура кипения насыщенного раствора зависит от природы растворителя и растворенного вещества, а также от давления. Например, при атмосферном давлении температура кипения насыщенного раствора NaCl (растворимость 39,7 г в 100 г H_2O) 109 °С, температура кипения насыщенного раствора KI (растворимость 221 г в 100 г H_2O) 118 °С.

При осторожном (без встряхивания и перемешивания) охлаждении от T_3 до T_1 раствора состава D возможно, что концентрация вещества в растворе не изменяется до достижения точки E , лежащей на экспериментально установленной границе **метастабильной области** пересыщенных растворов (области неустойчивого термодинамического равновесия). В точке E мгновенно начинается кристаллизация вещества (причем процесс кристаллизации продолжается, даже если охлаждение прекратится), а концентрация вещества в растворе при этом уменьшается по кривой EF . В точке A , лежащей на кривой растворимости и соответствующей температуре T_0 , кристаллизация прекращается — там образуется насыщенный раствор. При дальнейшем охлаждении этого насыщенного раствора его состав может изменяться в соответствии с кривой растворимости.

Из пересыщенного раствора кристаллы могут начать выпадать спонтанно, если появляются центры кристаллизации («зародыши»), которые, постепенно увеличиваясь в размерах, превращаются в очень мелкие кристаллы. Таким образом, пересыщенный раствор превращается в насыщенный. Чем больше пересыщение раствора, тем больше вероятность появления центров кристаллизации (зародышей) и тем интенсивнее последующий рост кристаллов.

Положение линии EG , ограничивающей область метастабильных растворов, зависит от многих факторов: наличие в растворе механических примесей, шероховатость стенок сосуда, внешние механические воздействия (вибрации и т. п.). При интенсивном перемешивании охлаждаемого раствора кристаллизация вещества обычно начинается при пересечении кри-

вой растворимости в точке B , т. е. в этих условиях нельзя приготовить пересыщенный раствор.

Растворимость большинства твердых веществ с ростом температуры увеличивается. Поэтому при охлаждении горячего концентрированного (почти насыщенного) раствора обычно происходит выпадение кристаллов — при понижении температуры растворимость вещества уменьшается. При охлаждении горячего насыщенного раствора кристаллизуется «избыток» вещества, который определяется разностью растворимостей этого вещества при этих двух температурах.

На практике широко применяется **перекристаллизация** — метод очистки веществ от растворимых примесей. Для этого вещество, содержащее растворимые примеси, растворяют в горячей воде (или в другом подходящем растворителе), отделяют фильтрованием горячего раствора нерастворимые примеси и раствор охлаждают. В растворе остаются примеси (концентрация которых меньше, чем у основного вещества) и некоторое количество вещества, подвергнутого перекристаллизации. Этот холодный насыщенный раствор в лабораторной практике называют **маточным раствором (фильтратом)**. Неизбежные потери основного вещества можно рассчитать, зная растворимость этого вещества при соответствующих температурах. Чем сильнее уменьшается растворимость вещества при охлаждении раствора, тем больше выход перекристаллизованного (очищенного) вещества.

Многие твердые вещества при кристаллизации из водного раствора образуют кристаллогидраты. Например, сульфат меди(II) кристаллизуется из водного раствора в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и при расчетах необходимо учитывать массу воды в составе кристаллогидрата.

Перекристаллизация имеет большое значение в химии и в химической технологии, поскольку подавляющее большинство твердых веществ — реактивов, химикатов, лекарств и т. д. — получают из водных и неводных растворов. Поэтому на заключительной стадии получения эти вещества очищают, как правило, перекристаллизацией.

Вопросы

6.3. Растворимость аргона в воде при различных температурах следующая:

Температура, °С	0	20	50
Растворимость V_s (мл/100 г H_2O)	5,2	3,3	2,2

Какова молярная концентрация этих растворов?

6.4. Для перекристаллизации дихромата калия взяли 250 г воды, приготовили насыщенный раствор (при 80 °С), затем раствор отфильтровали и фильтрат охладили до 20 °С. Определите массу (в граммах) полученной твердой соли. Массовая доли дихромата калия в насыщенных растворах: при 80 °С 0,422, при 20 °С 0,111. Потерями веществ в ходе перекристаллизации можно пренебречь.

6.3. Растворы неэлектролитов

6.3.1. Законы Рауля¹

Рассмотрим, как изменяется давление насыщенного пара растворителя А при растворении вещества В. Пусть в равновесную однокомпонентную систему жидкость—пар (вещество А) введено некоторое количество вещества В. Очевидно, при этом мольная доля растворителя уменьшается, $x_A < 1$; согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара p_A над раствором вещества В меньше, чем над чистым растворителем А. Таким образом, чем меньше мольная доля компонента А в растворе, тем меньше парциальное давление его насыщенного пара над раствором.

Первый закон Рауля

Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$p_i = p_i^\circ x_i$$

Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного (двухкомпонентного) раствора, состоящего из веществ А и В (компонент А — растворитель), легко получить следующее соотношение:

$$\frac{(p_A^\circ - p_A)}{p_A^\circ} = x_B$$

Другая формулировка первого закона Рауля.

Относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Первый закон Рауля можно вывести, используя понятие химического потенциала компонента, если считать пар над раствором идеальным газом. По условию гетерогенного равновесия химические потенциалы компонентов системы во всех фазах равны. В растворе химический потенциал растворителя $\mu_{A(p-p)}$ связан с мольной долей растворителя x_A уравнением

$$\mu_{A(p-p)} = \mu_{A(p-p)}^\circ + RT \ln x_A$$

¹ РАУЛЬ Франсуа Мари (1830–1901) — французский химик и физик. На основе экспериментальных данных, полученных им в 1882–1888 гг., впервые сформулировал закон, связывающий парциальное давление пара растворителя над раствором и мольную долю растворенного вещества.

Химический потенциал растворителя в паровой (газовой) фазе $\mu_{A(\text{пар})}$ можно выразить через парциальное давление пара растворителя p_A :

$$\mu_{A(\text{пар})} = \mu_{A(\text{пар})}^{\circ} + RT \ln p_A$$

Химический потенциал чистой жидкости (растворителя) μ_A^* равен химическому потенциалу равновесного пара:

$$\mu_A^* = \mu_{A(\text{пар})}^{\circ} + RT \ln p_A^{\circ}$$

В состоянии равновесия:

$$\mu_{A(\text{пар})} = \mu_{A(\text{р-р})}$$

Поэтому

$$\mu_{A(\text{р-р})} - \mu_A^* = RT \ln \frac{p_A}{p_A^{\circ}}$$

Принимая, что $\mu_{A(\text{р-р})}^* = \mu_{A(\text{р-р})}^{\circ}$, получаем

$$RT \ln x_A = RT \ln \frac{p_A}{p_A^{\circ}}$$

Отсюда легко получить выражения для закона Рауля:

$$\ln x_A = \ln \frac{p_A}{p_A^{\circ}} \Rightarrow x_A = \frac{p_A}{p_A^{\circ}} \Rightarrow p_A = p_A^{\circ} x_A$$

Растворы, для которых выполняется первый закон Рауля, называют **идеальными растворами**. К идеальным относятся растворы, образование которых не сопровождается объемными и тепловыми эффектами и компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т. п.). В основном идеальные растворы образуют газы и неполярные жидкости, в которых энергия взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества E_{A-B} мало отличается от энергии взаимодействия E_{A-A} в чистом растворителе и в растворенном веществе E_{B-B} (т. е. между одинаковыми частицами). Силы межмолекулярного взаимодействия между всеми частицами в таком растворе примерно одинаковы, и растворение вещества обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области очень малых концентраций, т. е. идеальными можно считать только бесконечно разбавленные растворы, в которых энергия взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества пренебрежимо мала.

Пар над бинарным раствором, состоящим из летучих компонентов, содержит оба компонента. Содержание компонентов в паре, как правило, отличается от их содержания в растворе — пар обогащен компонентом,

температура кипения которого ниже. Рассмотрим идеальный бинарный раствор, состоящий из компонентов А и В с неограниченной взаимной растворимостью. Согласно первому закону Рауля, общее давление пара:

$$p = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_B^0 x_B + p_A^0 (1 - x_B) = p_A^0 - x_B (p_A^0 - p_B^0)$$

Таким образом, для идеальных бинарных растворов зависимости общего и парциального давлений насыщенного пара от состава раствора, выраженного в мольных долях компонента В, линейны при любых концентрациях (рис. 6.4). Приведем примеры таких растворов: системы бензол—толуол, гексан—гептан, смеси различных изомерных углеводородов.

Образование реальных растворов сопровождается тепловым и объемным эффектами (происходит так называемая «контракция», т. е. сжатие). В общем случае при растворении изменяются свойства и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой. Учесть все взаимодействия, сопровождающие процесс растворения, достаточно сложно.

Для реальных растворов зависимости парциальных и общего давлений от состава раствора нелинейны (рис. 6.5). Если молекулы одного из компонентов взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами другого компонента, парциальные давления пара этих компонентов над раствором будет больше, чем вычисленные по первому закону Рауля (так называемые «положительные отклонения от первого закона Рауля», рис. 6.5, а). Если же однородные частицы взаимодействуют друг с другом слабее, чем с молекулами другого компонента, парциальные давления пара компонентов будут меньше вычисленных («отрицательные отклонения», рис. 6.5, б). Реальные растворы с положительными отклонениями от первого закона Рауля образуются из чистых компонентов с поглощением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$), и объем такого раствора оказывается больше,

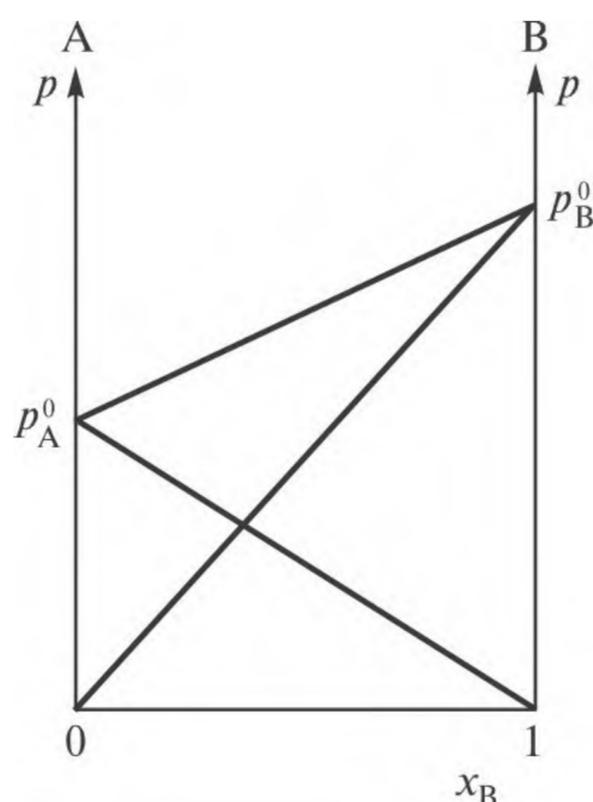


Рис. 6.4. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеального раствора вещества В в растворителе А от концентрации растворенного вещества

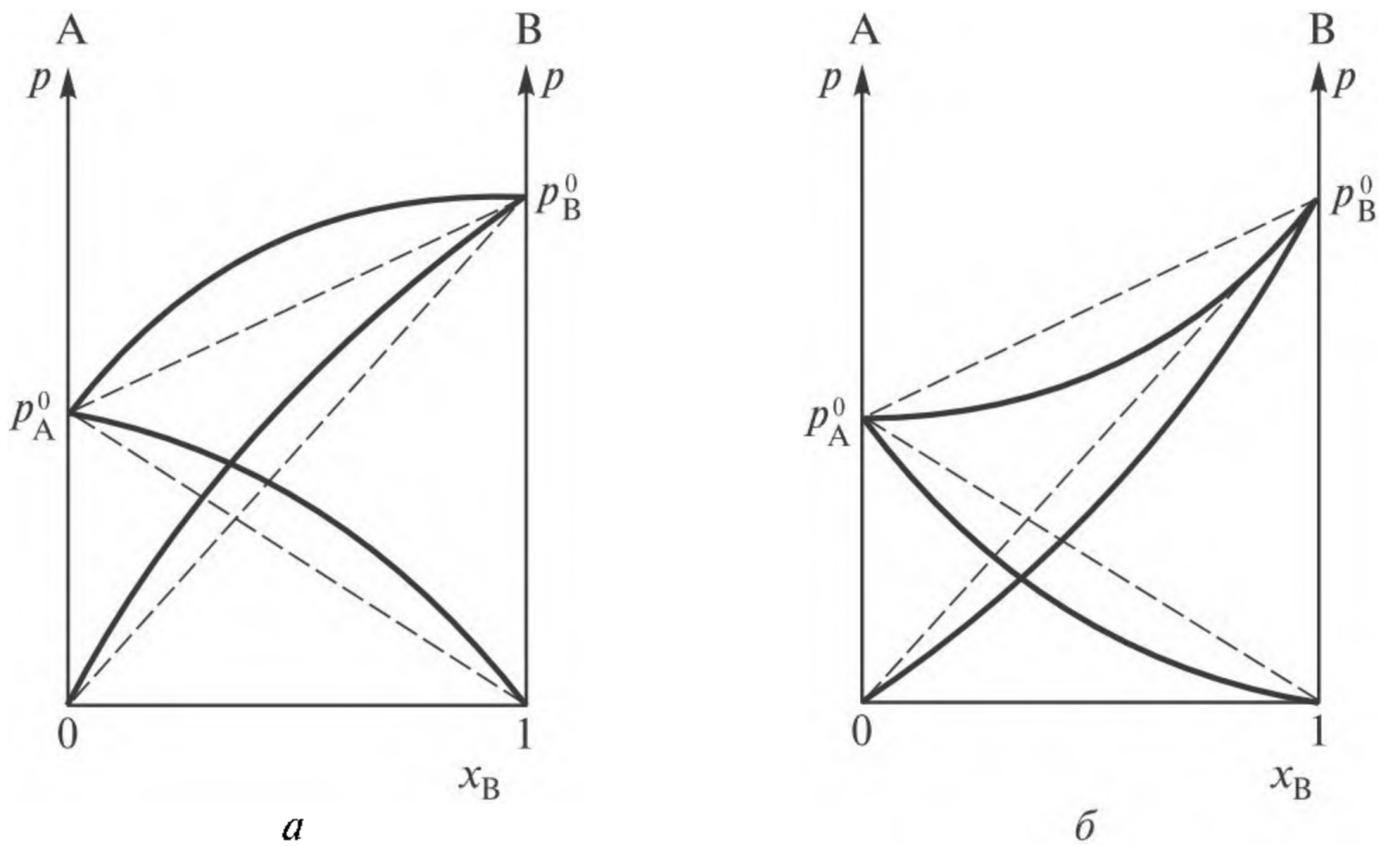


Рис. 6.5. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеальных (штриховая линия) и реальных (сплошная линия) бинарных растворов от состава при положительных (*a*) и отрицательных (*б*) отклонениях от закона Рауля

чем сумма исходных объемов компонентов ($\Delta V > 0$). Растворы с отрицательными отклонениями от закона Рауля образуются с выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), и объем такого раствора меньше, чем сумма исходных объемов компонентов ($\Delta V < 0$).

Давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем. Поэтому равенство давлений насыщенного пара растворителя над твердым растворителем и над раствором всегда будет достигаться при температуре, более низкой, чем температура плавления растворителя T_0 . Отсюда и температура плавления раствора всегда ниже, чем у чистого растворителя (рис. 6.6), где кривая OF (точки O, B, D на ней) показывает давление пара над твердым растворителем; OA, BC, DE — давление пара над растворами с возрастающими концентрациями растворенного вещества.

Для равновесия между насыщенным паром и твердым или жидким растворителем можно записать:

$$x_B = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}^2} \Delta T_{\text{крист}}$$

где $\Delta T_{\text{крист}}$ — изменение температуры кристаллизации (плавления) раствора по сравнению с температурой кристаллизации (плавления) чистого растворителя.

Для удобства вместо мольных долей x обычно используют моляльную концентрацию m . Количество (в молях) растворителя n_A в растворе намного больше количества (в молях) растворенного вещества n_B , поэтому для компонента B можно принять с хорошим приближением, что

$$x_B = n_B/n_A$$

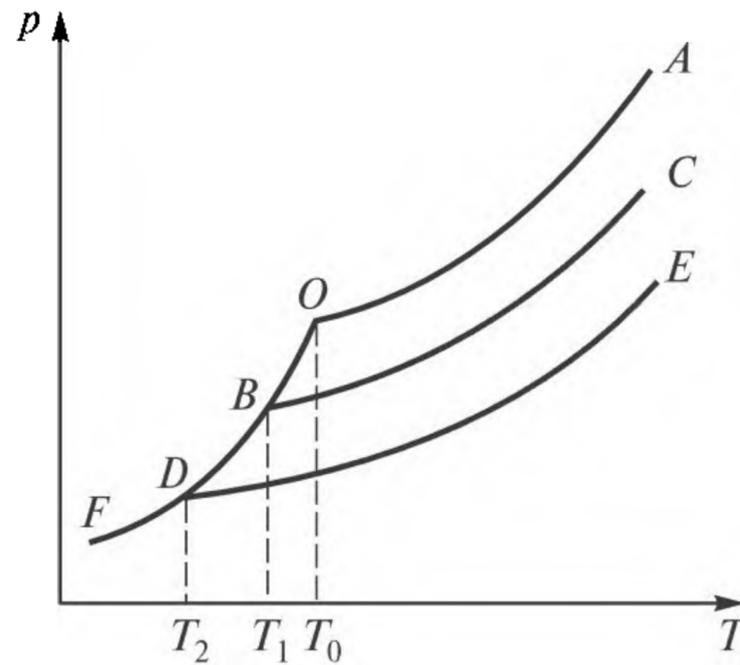


Рис. 6.6. Понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов по сравнению с чистым растворителем

Примем массу растворителя равной 1000 г, тогда $n_A = 1000/M_A$, где M_A — молярная масса растворителя.

$$x_B = \frac{m \cdot M_A}{1000}$$

Заменяем молярную теплоту плавления растворителя $\Delta H_{\text{пл}}$ на удельную теплоту плавления λ_A :

$$\Delta H_{\text{пл}} = \lambda_A M_A$$

Теперь получим выражение для расчета понижения температуры кристаллизации бесконечно разбавленного раствора (по сравнению с чистым растворителем):

$$\Delta T_{\text{крист}} = \frac{\lambda_B R T_{\text{пл}}^2}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{R T_{\text{пл}}^2 m M_A}{1000 \lambda_A M_A}$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = \frac{R T_{\text{пл}}^2}{1000 \lambda_A} \cdot m$$

В этой формуле в правой части все величины, кроме молярной концентрации раствора, — постоянные (универсальная газовая постоянная константы, характеризующие растворитель А). Поэтому дробь можно заменить криоскопической константой растворителя K .

$$\Delta T_{\text{крист}} = K m$$

Второй закон Рауля:

Понижение температуры кристаллизации бесконечно разбавленных растворов не зависит от природы растворенного вещества и прямо пропорционально молярной концентрации раствора.

Иначе говоря, $\Delta T_{\text{крист}}$ определяется только соотношением числа частиц растворителя и растворенного вещества.

Подобное соотношение может быть выведено также для повышения температуры кипения предельно разбавленных растворов нелетучих

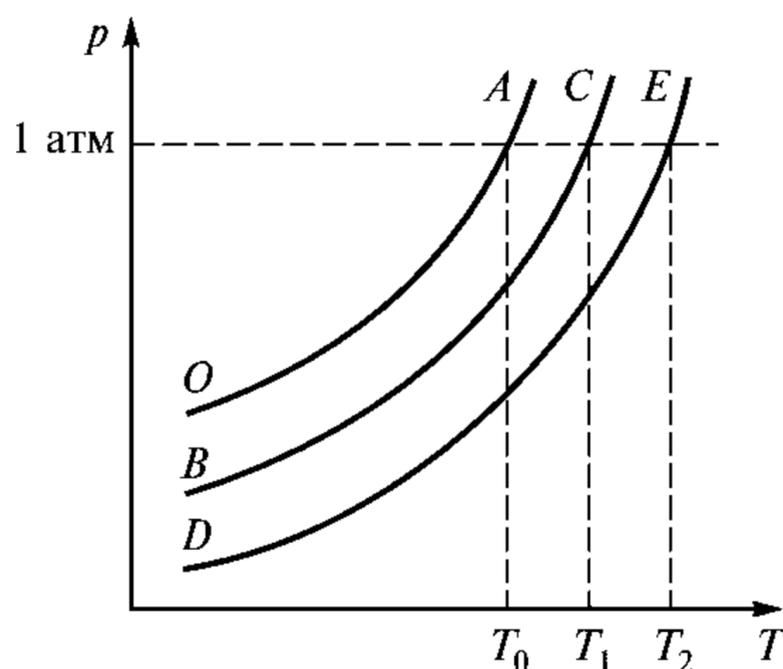


Рис. 6.7. Повышение температуры кипения разбавленных растворов нелетучих веществ (линии BC и DE) по сравнению с чистым растворителем (линия OA)

веществ (по сравнению с чистым растворителем). Любая жидкость — чистый растворитель или раствор — кипит при той температуре, при которой общее давление насыщенного пара равно внешнему давлению. Если растворенное вещество не относится к летучим (т. е. давление его насыщенного пара над раствором пренебрежимо мало), общее давление насыщенного пара раствора равно парциальному давлению паров растворителя. Итак, *при любой температуре давление насыщенных паров над раствором меньше, чем над чистым растворителем*. Поэтому равенство давления насыщенного пара раствора и внешнего давления достигается при более высокой температуре, что для пара над чистым растворителем. Поэтому *температура кипения раствора нелетучего вещества $T_{\text{кип}}$ всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя T_0 при том же давлении*.

На диаграмме состояния растворителя и растворов различной концентрации в координатах $p-T$ (рис. 6.7) видно, что жидкости кипят при температурах, при которых изобара $p = 1 \text{ атм}$ пересекает кривые OA , BC и DE .

Повышение температуры кипения бесконечно разбавленных растворов нелетучих веществ по сравнению с температурой кипения чистого растворителя $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_0$ можно рассчитать по формуле:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m$$

где E — эбулиоскопическая константа растворителя, m — моляльность раствора.

Повышение температуры кипения бесконечно разбавленных растворов нелетучих веществ не зависит от природы растворенного вещества и прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

Вопросы

6.5. Давление насыщенного пара чистой воды при 25°C 3166 Па. Найдите давление насыщенного пара воды над водным раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при той же температуре; молярная доля карбамида в растворе 0,0155.

6.6. Изменятся ли разности температур фазовых переходов (кипения и замерзания) раствора и растворителя при увеличении моляльности раствора в 2,5 раза? Если изменятся, то во сколько раз?

6.3.2. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

В 1747 г. Жан Антуан Нолле¹ обнаружил, что, даже если вода и водный раствор этилового спирта разделены мембраной (из мочевого пузыря свиньи), вода через эту мембрану проходит. Этот процесс диффузии, когда вещество проникает через полупроницаемую перегородку, разделяющую чистый растворитель и раствор или два раствора разной концентрации, назвали **осмосом**. Было предложено и объяснение: как правило, молекулы растворителя меньше молекул растворенного вещества, поэтому растворитель и проходит по порам в перегородке, а поскольку в разбавленном растворе (или чистом растворителе) число молекул растворителя больше, чем в более концентрированном растворе, молекулы растворителя диффундируют из разбавленного в концентрированный раствор, т. е. всегда туда, где концентрация растворенного вещества больше.

Примером полупроницаемой мембраны может служить пленка, которая прилегает с внутренней стороны к яичной скорлупе: она пропускает молекулы воды и задерживает молекулы сахара. Если такой мембраной разделить два сахарных раствора с концентрацией 5 и 10%, в обоих направлениях проходят только молекулы воды, но из разбавленного в концентрированный раствор переходит больше молекул воды, чем в обратном направлении, и суммарный перенос всегда направлен в сторону более концентрированного раствора. В результате осмоса концентрация раствора сахара повысится в том растворе, который был изначально более разбавленным, а в более концентрированном, наоборот, понизится. Когда концентрация сахара в обоих растворах станет одинаковой, наступит равновесие. Растворы, достигшие равновесия, называют **изотоническими**.

Осмоз играет важную роль во многих биологических процессах. Мембрана, которая окружает нормальную клетку крови, проницаема только для молекул воды, кислорода, растворенных в крови питательных веществ и продуктов клеточной жизнедеятельности. Большие белковые молекулы, находящиеся внутри клетки, через эту мембрану проникнуть не могут. Поэтому белки, необходимые для разнообразных биологических процессов, остаются внутри клетки. Механизм осмоса и факторы, определяющие проницаемость мембран, пока не до конца изучены. Проницаемость мембран для различных веществ можно определить только экспериментально.

На полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора разной концентрации, действует сила, направленная от более разбавленного

¹ НОЛЛЕ Жан Антуан (1700–1770) — французский естествоиспытатель. Известен исследованиями в области электричества, молекулярной физики, оптики.

раствора к более концентрированному. Эту силу называют **осмотическим давлением**. Осмотическое давление по абсолютной величине равно давлению, которое надо создать, чтобы предотвратить диффузию растворителя через полупроницаемую перегородку.

Осмотическое давление раствора зависит от концентрации раствора (количества растворенных частиц), а не от химических свойств растворенного вещества. *Чем выше концентрация раствора, тем больше осмотическое давление.* Это правило, которое называется **законом осмотического давления (законом Вант-Гоффа)**, выражается простой формулой, очень похожей на закон состояния идеального газа:

$$\pi = cRT$$

где π — осмотическое давление, c — концентрация вещества (неэлектролита).

Закон осмотического давления можно использовать для расчета молекулярной массы веществ (неэлектролитов).

Вопросы

6.7. Почему лекарства, которые надо ввести в кровь, предварительно растворяют в водном растворе хлорида натрия определенной концентрации?

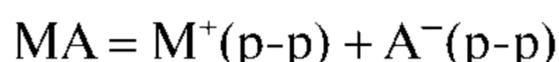
6.8. Рассчитайте осмотическое давление раствора, состоящего из 16 г сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) и 350 г воды, при $T = 293$ К. Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

7 Химические равновесия в растворах

7.1. Равновесия в растворах электролитов

7.1.1. Электролитическая диссоциация

При растворении электролиты диссоциируют (распадаются) на катионы и анионы. Пусть растворяемое вещество — **сильный электролит** и полностью распадается на ионы:



В растворе сильного электролита концентрации катионов и анионов равны концентрации исходного вещества:

$$[M^+] = [A^-] = c_0$$

Степень диссоциации α электролита равна отношению количества вещества, распавшегося на ионы, к исходному количеству вещества; для сильного электролита $\alpha = 1$.

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}(MA)}{n_0(MA)} = \frac{n(M^+)}{n_0(MA)} = \frac{[M^+]}{c_0} = 1$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}(MA)}{n_0(MA)} = \frac{n(A^-)}{n_0(MA)} = \frac{[A^-]}{c_0} = 1$$

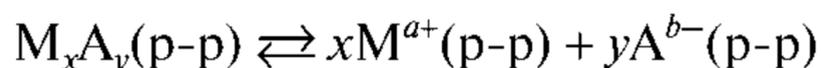
Если в растворе наряду с катионами и анионами растворенного вещества присутствуют также его молекулы, такой электролит называют **слабым**.



$$[MA] > 0, \quad [M^+] = [A^-] < c_0$$

$$\alpha = \frac{[M^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0} < 1$$

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами:



Запишем, согласно закону действующих масс, константу равновесия этих реакций, которую в этом случае называют **константой диссоциации** K_D :

$$K_D = \frac{[M^{a+}]^x [A^{b-}]^y}{[M_x A_y]}$$

Рассмотрим связь между константой диссоциации и степенью диссоциации слабого электролита. Для простоты пусть электролит диссоциирует на один катион и один анион:



$$K_D = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}$$

Согласно определению степени диссоциации:

$$[M^+] = [A^-] = \alpha c_0$$

$$[MA] = (1 - \alpha)c_0$$

Подставим полученные выражения в выражение для константы диссоциации.

$$K_D = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$$

Это математическая запись **закона разбавления Оствальда**.

Для слабых электролитов, когда $\alpha \ll 1$ (на практике при $\alpha < 0,05$), знаменатель можно считать равным единице, и закон разбавления Оствальда приобретает более простой вид:

$$K_D = \alpha^2 c_0$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c_0}}$$

Таким образом, при очень низких концентрациях электролита степень стремится к единице (рис. 7.1). Поэтому при больших разбавлениях пользоваться упрощенной формой закона разбавления Оствальда нельзя: при $c \rightarrow 0$ получим $\alpha \rightarrow \infty$, что лишено смысла (по определению, максимальное значение $\alpha = 1$).

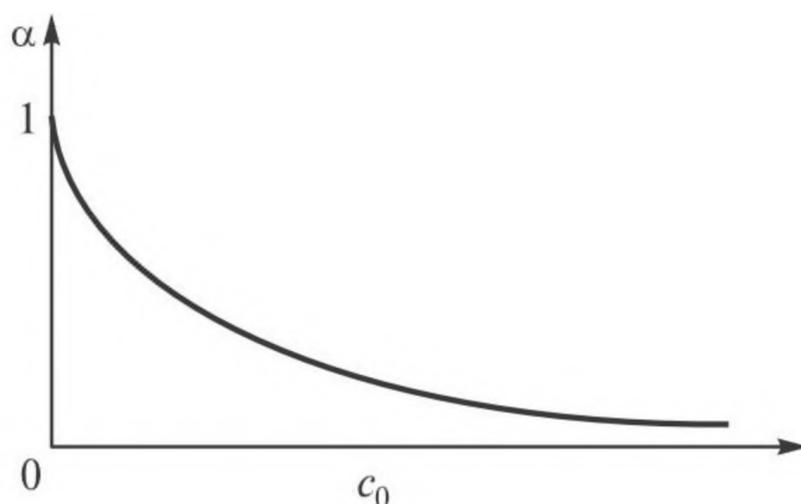


Рис. 7.1. Зависимость степени диссоциации α слабого электролита от его начальной концентрации c_0 в растворе

Рассмотренные выше свойства растворов неэлектролитов (понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление) не зависят от химических свойств растворенного вещества. Такие свойства растворов называют **коллигативными** (аддитивными). Они зависят лишь от количества частиц (т. е. от концентрации раствора) и их теплового движения, причем надо не забывать, что электролиты частично или полностью распадаются в растворе на ионы, т. е. при диссоциации одной молекулы электролита образуется несколько частиц, а неэлектролиты существуют в растворе в виде недиссоциированных частиц (одна молекула — одна частица). Таким образом, коллигативные параметры раствора электролита всегда больше, чем для раствора неэлектролита с той же исходной концентрацией растворенного вещества.

Отношение коллигативных параметров исследуемого раствора и раствора неэлектролита той же концентрации (при неизменности остальных параметрах системы) называют **изотоническим коэффициентом** (или **фактором Вант-Гоффа**) и обозначают буквой i :

$$i = \frac{\pi_{\text{эксп}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{крист}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{крист}}^{\text{теор}}}$$

Для растворов электролитов $i > 1$, причем с разбавлением раствора i увеличивается. Изотонический коэффициент зависит от степени диссоциации электролита. Если молекула электролита распадается на n ионов, то при общей концентрации c суммарное количество частиц в растворе Σn определяется по формулам:

$$\Sigma n = (1 - \alpha)c + n\alpha c$$

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1)$$

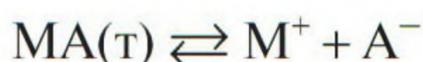
Вопросы

7.1. Сравните осмотическое давление растворов AlCl_3 и NaCl одинаковой концентрации.

7.2. Раствор 55,35 г нитрата бария в 500 г дистиллированной воды кипит при 100,466 °С. Рассчитайте изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации нитрата бария в этом растворе; эбулиоскопическая константа воды 0,52 (К · кг)/моль.

7.1.2. Гетерогенные ионные равновесия

Рассмотрим насыщенный водный раствор малорастворимого сильного электролита MA (рис. 7.2). В этом растворе устанавливается фазовое (гетерогенное) равновесие:



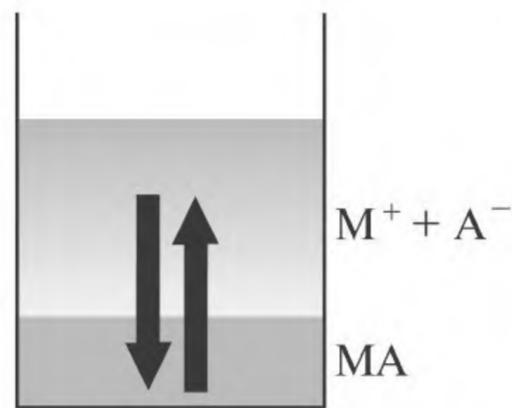


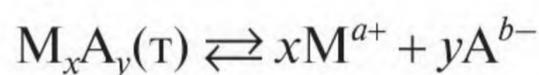
Рис. 7.2. Равновесие между твердой фазой малорастворимого сильного электролита МА и его насыщенным раствором

Вследствие малой растворимости этого сильного электролита концентрации катионов и анионов в растворе невелики, состояние этого равновесия может быть описано константой равновесия, называемой **произведением растворимости (ПР)**:

$$K_c = [M^+][A^-] = \text{ПР}_{\text{МА}}$$

На произведение растворимости влияет температура. В справочных таблицах, как правило, указывают ПР при 298 К (см. приложение на сайте издательства).

Для малорастворимого сильного электролита M_xA_y запишем уравнение фазового равновесия:



$$\text{ПР}_{M_xA_y} = [M^{a+}]^x [A^{b-}]^y$$

Зная произведение растворимости малорастворимого сильного электролита, можно рассчитать его растворимость L . Согласно уравнению фазового равновесия, если концентрация насыщенного раствора этого вещества равна L , равновесные концентрации катионов и анионов составляют:

$$[M^{a+}] = xL$$

$$[A^{b-}] = yL$$

Подставим эти формулы в выражение произведения растворимости:

$$\text{ПР}_{M_xA_y} = (xL)^x (yL)^y = x^x y^y L^{x+y}$$

$$L = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}_{M_xA_y}}{x^x y^y}}$$

Используя произведение растворимости, можно сформулировать условия осаждения и растворения малорастворимых сильных электролитов.

$$\text{ПР} = \exp(-\Delta G_T^\circ / RT)$$

Растворение сильного электролита происходит самопроизвольно, если:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(c_{M^+} \cdot c_{A^-}) < 0$$

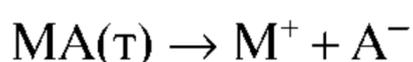
$$\Delta G = -RT \ln \text{ПР} + RT \ln(c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{A}^-}) < 0$$

$$c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{A}^-} < \text{ПР}$$

Рассмотрим политерму растворимости малорастворимого сильного электролита МА (рис. 6.3). На кривой растворимости *ABC*

$$c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{A}^-} = [\text{M}^+][\text{A}^-] = \text{ПР}$$

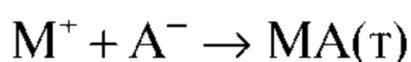
Итак, если $c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{A}^-} < \text{ПР}_{\text{МА}}$, точка находится в области ненасыщенных растворов (область 3) — осадок растворяется:



Если

$$c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-) > \text{ПР}_{\text{МА}}$$

— раствор пересыщенный (область 2), и, чтобы достигнуть равновесия, из раствора выпадает дополнительное количество осадка:



Для малорастворимого сильного электролита M_xA_y условие растворения и образования осадка можно записать в виде неравенств:

$$\text{осадок растворяется при } c_{\text{M}^{a+}}^x \cdot c_{\text{A}^{b-}}^y < \text{ПР}$$

$$\text{осадок образуется при } c_{\text{M}^{a+}}^x \cdot c_{\text{A}^{b-}}^y > \text{ПР}$$

Поэтому дополнительные количества одного из ионов (катиона или аниона), которые могут быть внесены в виде хорошо растворимого сильного электролита, вызывают смещение фазового равновесия в сторону твердой фазы (в том случае, если в растворе не происходит образование растворимых комплексных соединений). Эту закономерность (без количественных оценок) можно вывести, используя принцип Ле Шателье.

Чтобы сдвинуть равновесие в сторону растворения осадка, необходимо понизить концентрацию одного из ионов. Для этого можно осадить этот ион в виде менее растворимого вещества (например, AgCl «переосадить» как менее растворимый иодид AgI), связать в растворимый комплекс (например, осадок PbSO_4 можно перевести в растворимый гидроксокомплекс $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$) или малорастворимое соединение в хорошо растворимое (например, при увеличении кислотности среды малорастворимый BaCrO_4 превращается в растворимый BaCr_2O_7).

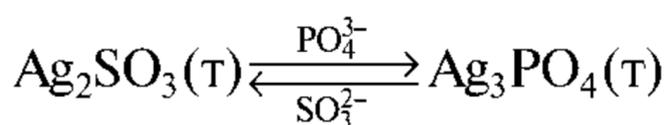
Вопросы

7.3. Используя справочные данные, рассчитайте растворимость сульфата серебра.

7.4. В каком минимальном объеме воды можно растворить 1 г гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

7.5. Выпадет ли осадок при сливании равных объемов миллимолярных (0,001 М) растворов нитрата серебра (I) и хлорида натрия?

7.6. Будет ли происходить переосаждение сульфита серебра в его ортофосфат?



7.2. Кислотно-основные равновесия

7.2.1. Теории кислот и оснований

Известно несколько теорий кислот и оснований. Различия между ними заключаются в определениях кислот и оснований, характеристике их силы и, что важно, в правилах предсказания продуктов реакции между ними. Каждая теория имеет свою область применения, причем они частично перекрываются.

Понятия «кислота» и «основание» появились еще в XVII в., а в конце XVIII в. Лавуазье связывал кислотные свойства вещества с наличием в составе атомов кислорода. Действительно, все известные тогда минеральные и органические кислоты содержали кислород. Эта гипотеза вскоре была опровергнута благодаря исследованиям Дэви¹ и Гей-Люссака², когда стал известен целый ряд кислот, не содержащих кислород (при этом ученые заметили, что многие кислородсодержащие соединения не проявляют кислотных свойств).

В начале XIX в. Либих³ предложил считать кислотами вещества, способные реагировать с металлами с выделением водорода. Понятие «основание» в теории Либиха отсутствует. Примерно в это же время Берцелиус выдвинул идею, объясняющую кислотно-основные свойства веществ их «дуалистической» электрической природой. Кроме того, Берцелиус впервые попытался количественно оценить силу кислот и оснований.

¹ ДЭВИ Гемфри (1778–1829) — английский естествоиспытатель, один из основоположников электрохимии. В 1807–1808 гг. путем электролиза расплавов солей и щелочей впервые выделил металлический калий, натрий, барий, кальций, магний, литий и амальгаму стронция, а также получил сплав алюминия с железом.

² ГЕЙ-ЛЮССАК Жозеф Луи (1778–1850) — французский естествоиспытатель. Открыл закон расширения газов; установил (1808), что газы соединяются друг с другом в простых кратных объемных отношениях. Разработал способ получения калия и натрия.

³ ЛИБИХ Юстус (1803–1873) — немецкий химик. Основные исследования относятся к области органической химии. В 1823 г. первым обнаружил явление изомерии. Впервые синтезировал многие органические соединения. Усовершенствовал методику анализа органических веществ.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса (1887) позволила описывать кислотно-основные свойства электролитов с учетом продуктов их диссоциации. Согласно теории Аррениуса, **кислоты** — это вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются гидратированные катионы водорода H^+ и анионы кислотного остатка A^{n-} , а **основания** — вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов металла M^{n+} и гидроксид-анионов OH^- . При взаимодействии кислоты и основания образуются соль и вода (происходит реакция нейтрализации). Теория электролитической диссоциации Аррениуса удовлетворительно описывала реакции между сильными кислотами и сильными основаниями и свойства их водных растворов.

Оствальд развил теорию Аррениуса, предложив характеризовать силу слабых кислот и слабых оснований константами диссоциации K .

Для слабой кислоты HA : $K = [H^+][A^-]/[HA]$

Для слабого основания MOH : $K = [M^+][OH^-]/[MOH]$

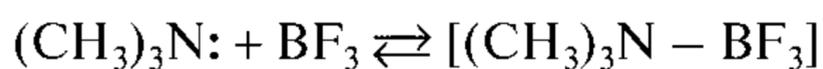
Тем самым деление кислот и оснований на сильные и слабые были связано со степенью диссоциации в водном растворе. При дальнейшем развитии теории электролитической диссоциации было введено понятие «водородного показателя», который характеризует концентрацию гидратированных катионов H^+ в растворах электролитов. Теория электролитической диссоциации «работает» и при описании гидролиза солей, и для реакций кислот и оснований с солями. Однако всегда надо помнить, что теория электролитической диссоциации применима только к *водным растворам*. Кроме того, она не позволяет объяснить наличие основных свойств у соединений, не содержащих гидроксогрупп, например свойства аммиака.

Попытки расширить и усовершенствовать теорию электролитической диссоциации привели к разработке других теорий кислот и оснований; в настоящее время наиболее часто применяются теория Брэнстеда—Лаури и теория Льюиса.

В 1923 г. датский ученый Брэнстед и английский ученый Лаури независимо друг от друга предложили **протолитическую (протонную)** теорию кислот и оснований. Согласно этой теории, **кислоты** — это молекулы или ионы, способные отдавать H^+ , т. е. *доноры протонов*, а **основания** — молекулы или ионы, которые присоединяют H^+ , т. е. *акцепторы протонов*. Кислоты и основания получили общее название «**протолиты**», т. е. частицы, способные к кислотно-основному взаимодействию — передаче протона от кислоты к основанию. После передачи протона основанию кислотный остаток превращается в основание (и может присоединить протон), а протонированное основание — в кислоту (и может отдать протон). В любом кислотно-основном взаимодействии участвуют две пары кислот и оснований; они называются **сопряженными**. В зависимости от условий многие вещества могут быть как кислотой, так и основанием, т. е. могут проявлять *амфотер-*

ные свойства, например вода при взаимодействии с кислотами выполняет функцию основания, а в реакции с основаниями — функцию кислоты.

В 1923 г. появилась также теория Льюиса, в которой понятие о кислотах и основаниях было расширено на основе представлений об электронном строении атома. **Кислоты Льюиса** — это молекулы или ионы, имеющие вакантные (свободные) орбитали и способные принимать электронные пары. К таким частицам относятся катионы водорода и металлов (Ag^+ , Fe^{3+}), оксиды некоторых неметаллов (например, SO_3 , SiO_2), ряд солей (AlCl_3 , FeCl_3), а также BF_3 , Al_2O_3 и т. п.; при этом «традиционные» протонные кислоты рассматриваются как представители более широкого класса кислот Льюиса. **Основания Льюиса** — это молекулы или ионы, способные быть донорами электронных пар (все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены). В результате кислотно-основного взаимодействия образуются ковалентные связи, например



Вопросы

7.7. Приведите примеры реакций между кислотами и основаниями Льюиса, которые невозможно рассмотреть с позиций теорий Аррениуса и Брэнстеда—Лаури.

7.8. Наиболее общая теория кислот и оснований была сформулирована Усановичем¹ в 1939 г. Согласно этой теории, любое кислотно-основное взаимодействие приводит к образованию солей. «Кислота — это частица, которая может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электроны. Основание — частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы» (приведена формулировка 1964 г.). Почему теория Усановича не получила широкого распространения?

7.2.2. Протолитические равновесия

Согласно протолитической теории кислот и оснований Брэнстеда—Лаури, кислотные или основные свойства частиц обусловлены способностью отдавать или присоединять катион водорода (протон H^+). Так, при взаимодействии катиона аммония и сульфид-иона в растворе происходит перенос протона от NH_4^+ к S^{2-}

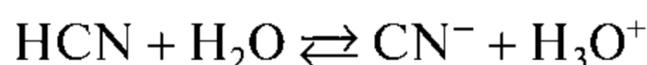


¹ УСАНОВИЧ Михаил Ильич (1894–1981) — советский физикохимик. Разработал количественную теорию растворов, а также обобщенную теорию кислот и оснований. Вывел уравнения зависимости неколлигативных свойств растворов (плотность, вязкость) от их состава.

Следовательно, в этой реакции катион аммония проявляет свойства **кислоты**, а сульфид-ион — свойства **основания**. При этом образуется новая кислота — гидросульфид-ион и новое основание — аммиак. Парные частицы, отличающихся друг от друга только наличием или отсутствием протона, называются **сопряженными парами**, например $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ и $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.

Перенос протона (**протолиз**) — обратимый процесс: например, гидросульфид-ион может обратно передать протон молекуле аммиака с образованием исходных веществ. Таким образом, в растворе устанавливается протолитическое равновесие.

В водных растворах кислота способна отдавать протон молекуле воды, которая в этом случае выполняет функцию основания и, получив протон, превращается в **катион оксония** H_3O^+ . Кислотные свойства в водном растворе могут проявлять нейтральные молекулы, анионы и катионы, например нейтральная молекула циановодородной кислоты:



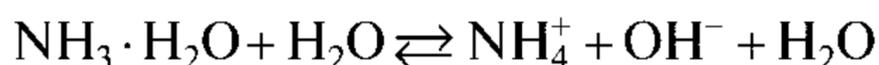
Пример аниона, проявляющего кислотные свойства, — дигидроортофосфат-ион:



Катион аммония — это кислота (часто ее называют катионной кислотой):

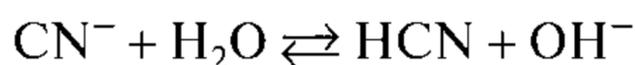


В водном растворе **основание** способно отнимать протон у молекулы воды, которая выступает в роли кислоты и, потеряв протон, превращается в гидроксид-ион OH^- . Основания могут быть нейтральными, анионными или катионными. Пример нейтрального основания — гидрат аммиака:

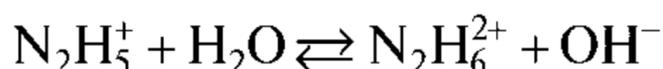


(В уравнениях реакций не следует использовать формулу NH_4OH : вещества «гидроксид аммония» не существует.)

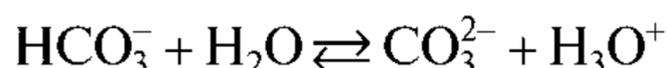
Пример анионного основания — цианид-ион:



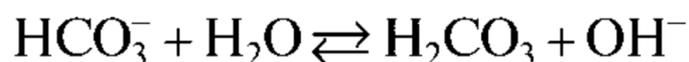
Пример катиона, проявляющего основные свойства, — катион гидразиния(1+):



Многие частицы могут проявлять свойства как кислот, так и оснований. Их называют **амфолитами**. К амфолитам относятся большинство гидроанионов кислотных остатков, например гидрокарбонат-ион. Передавая протон молекуле воды, гидрокарбонат-ион выступает в роли кислоты:



Принимая протон от молекулы воды, гидрокарбонат-ион проявляет свойства основания:



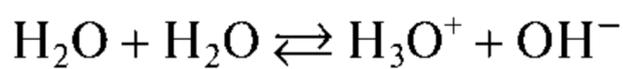
Многие растворители, способные к обмену протонами, — амфолиты; примеры: вода, жидкий аммиак, этанол. Такие растворители называют **протонными**. В отличие от них **апротонные растворители**, например бензол, сероуглерод, тетрахлорид углерода, в протолитические взаимодействия не вступают. В протонном растворителе одинаковые молекулы HL, которые передают протон друг другу, находятся в протолитическом равновесии, т. е. одна молекула выполняет роль кислоты, а другая — роль основания:



Такой процесс называют **автопротолизом**. Константа равновесия этой реакции называется **константой автопротолиза (ионным произведением растворителя)** и обозначается K_s :

$$K_s = [\text{H}_2\text{L}^+][\text{L}^-]$$

Например, уравнение автопротолиза воды:



Константу автопротолиза воды называют ионным произведением воды (или просто константой воды) и обозначают K_w (от *англ.* water — вода). Значения K_w измерены во всем диапазоне температур, при которых вода находится в жидком состоянии. При температуре 298 К (25 °С)

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

В чистой воде при этой температуре равновесные концентрации катионов оксония H_3O^+ и гидроксид-ионов OH^- равны:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Для удобства был введен так называемый **водородный показатель (рН)** и реже используемый **гидроксидный показатель (рОН)**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Последние два соотношения объясняют происхождение термина *водородный показатель*: рН — это показатель степени с обратным знаком, в ко-

тору надо возвести число 10, чтобы получить концентрацию ионов водорода.

Сумма водородного и гидроксидного показателей равна 14.

$$pH + pOH = -\lg K_w = 14$$

В чистой воде при 25 °С $pH = pOH = 7$

При $[H_3O^+] > [OH^-]$ раствор кислый (говорят, что среда кислая или кислотная).

$$[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-7}, \quad pH < 7$$

При $[OH^-] > [H_3O^+]$ раствор щелочной (щелочная или основная среда).

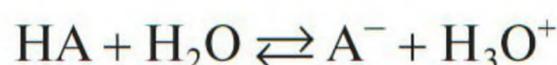
$$[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}, \quad pOH < 7 \text{ и } pH > 7$$

Закон действующих масс в самом простом виде, который здесь используется, справедлив только для разбавленных растворов, в которых концентрация кислоты или основания $\leq 0,1$ моль/л. Это определяет интервал pH, используемый на практике:

нижняя граница — $pH = 1$, где $[H_3O^+] = 0,1$ моль/л (например, 0,1 М раствор HCl);

верхняя граница — $pH = 13$, где $[OH^-] = 0,1$ моль/л (например, 0,1 М раствор KOH).

Протолитические равновесия, как и любые другие, характеризуются константами равновесия. Рассмотрим протолиз слабой кислоты HA:



Константу этого равновесия называют **константой кислотности** и обозначают K_a (от *англ.* acid — кислота):

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Константы кислотности K_a (или $pK_a = -\lg K_a$) многих веществ, проявляющих кислотные свойства, приведены в справочных таблицах (см. приложение на сайте издательства), обычно для 298 К.

Зная константы кислотности, можно сравнивать силу кислот (табл. 7.1): бóльшая величина константы кислотности свидетельствует о более полном протекании прямой реакции протолиза в растворе, где присутствует другая кислота (при одинаковых исходных концентрациях этих кислот); первая кислота сильнее второй, константа кислотности которой меньше.

Некоторые гидратированные частицы, например многозарядные катионы металлов (кроме щелочноземельных металлов) и гидроксид бора (борная кислота), могут проявлять кислотные свойства, отщепляя протон от молекулы гидратной воды.

Таблица 7.1

Сила некоторых кислот

Уравнение реакции протолиза кислоты	Сопряженная пара	K_a
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AlOH}^{2+}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$

Сила кислот убывает

Если кислота передает протон молекуле воды необратимо, ее считают **сильной кислотой**. К сильным кислотам (в водном растворе) относятся галогеноводородные кислоты (кроме фтороводородной) и некоторые кислородсодержащие кислоты (HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 и др.), причем, по **правилу Полинга**, кислота $\text{H}_x\text{ЭO}_y$ сильная, если

$$y - x \geq 2$$

Анионы сильных кислот — **непротолиты**, они не вступают в водных растворах в реакцию протолиза. Поэтому гидролиз сильной кислоты в водном растворе можно считать необратимым. К непротолитам также относятся однозарядные катионы металлов и катионы щелочноземельных элементов.

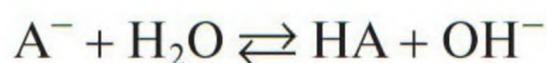
В неводных растворителях кислоты могут изменять свою силу. Например, в растворах ледяной уксусной кислоты (CH_3COOH) хлорная и азотная кислоты имеют низкие константы кислотности (табл. 7.2), хотя в водном растворе они очень сильные кислоты.

Таблица 7.2

Протолитические свойства кислот в растворе уксусной кислоты CH_3COOH

Уравнение реакции протолиза кислоты	Сопряженная пара	K_a
$\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	$\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	$\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	$1 \cdot 10^{-7}$

Рассмотрим протолиз слабого основания A^- :



Константу этого равновесия называют **константой основности** и обозначают K_b (от *англ.* base — основание):

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

С помощью констант основности можно сравнивать силу оснований. Как и в случае кислот, большая константа основности свидетельствует о более полном протекании реакции протолиза и о большей силе основания (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Сила некоторых оснований (в порядке убывания)

Уравнение реакции протолиза	Сопряженная пара	K_b
$\text{Be}(\text{OH})_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	$\text{Be}(\text{OH})_2/\text{Be}(\text{OH})_3^-$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$	$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{OH}^-$	$\text{HClO}_2^-/\text{ClO}_2^-$	$9,1 \cdot 10^{-13}$

Если основание отнимает протон у молекулы воды необратимо, его считают **сильным основанием**. К сильным основаниям относятся, например, амид-ион NH_2^- , метилат-ион CH_3O^- , гидроксид-ион OH^- , а также соединения, диссоциирующие с образованием этих ионов (гидроксиды щелочных металлов, кальция, стронция, бария, радия, таллия(I) и т. д.). Хорошо растворимые сильные основания называют **щелочами**; в водном растворе щелочей протолиз можно считать необратимым.

Особое место занимают малорастворимые гидроксиды металлов. Обычно их считают сильными электролитами, полагая, что в их растворах молекулы отсутствуют, а имеются лишь катионы металлов и гидроксид-ионы. На самом деле в случае малорастворимых гидроксидов металлов, например $\text{Be}(\text{OH})_2$ (табл. 7.3), в растворе присутствуют гидроксокомплексы, не несущие заряда, а также обязательно катионные и анионные формы, хотя всегда в очень малых концентрациях. В первом приближении равновесия в гетерогенных системах, содержащих малорастворимые гидроксиды металлов (например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$), описываются обычно произведением растворимости:



$$\text{ПР} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

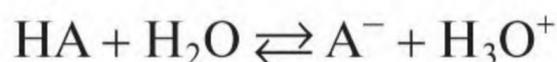
В справочные таблицы обычно не включают константы основности, так как они легко рассчитываются из констант кислотности. Посмотрим, чему равно произведение константы кислотности и основности для сопряженной пары HA/A^- :

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Еще одна количественная характеристика протолитических равновесий — **степень протолиза** α , равная отношению числа частиц, подвергшихся протолизу, к исходному числу частиц. Степень протолиза α сильных протолитов (кислот и оснований) принята равной 1.

Для реакции протолиза слабой кислоты



$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_{0(\text{HA})}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{0(\text{HA})}}$$

Очевидно, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$, но это равенство выполняется только для раствора слабой кислоты HA, не содержащего других кислот и оснований, а также солей самой кислоты HA. При добавлении же сильной кислоты к раствору слабой кислоты HA кислотность раствора увеличивается и $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{A}^-]$. Степень диссоциации слабой кислоты в этом растворе можно определить теперь только отношением концентрации ее аниона к начальной концентрации слабой кислоты

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_{0(\text{HA})}}$$

Рассмотрим связь между константой кислотности и степенью протолиза слабой кислоты HA:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha c_0 \cdot \alpha c_0}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)c_0} \approx \alpha^2 c_0$$

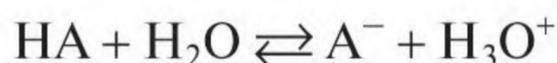
Поскольку для слабых протолитов $\alpha < 0,05$ (т. е. $\alpha \ll 1$), можно записать

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

Аналогичное выражение может быть получено и для слабых оснований. Соотношения для слабой кислоты и слабого основания напоминают уже знакомый нам закон разбавления Оствальда. Сам Оствальд рассматривал слабую кислоту, в соответствии с теорией Аррениуса, как слабый электролит, подвергающийся частичной диссоциации в водном растворе:



Уравнение обратимого протолиза по Брэнстеду—Лаури выглядит иначе:



Тем не менее условия равновесия по Аррениусу и по Брэнстеда—Лаури для процессов диссоциации и протолиза совпадают. Поэтому при переходе от теории Аррениуса к теории Брэнстеда—Лаури уравнение Оствальда со-

храняется; не изменяется также численное значение входящей в него константы, хотя ее смысл становится другим.

Из закона разбавления Оствальда вытекает важное следствие: степень протолиза α слабых протолитов увеличивается при разбавлении (при предельном разбавлении $\alpha \rightarrow 1$). Однако при рассмотрении протолиза в очень разбавленных растворах кислот и оснований нельзя пренебрегать автопротолизом растворителя (в частности, воды), поэтому далеко не для всех слабых кислот и оснований степень протолиза α при бесконечном разбавлении стремится к 1 (рис. 7.3).

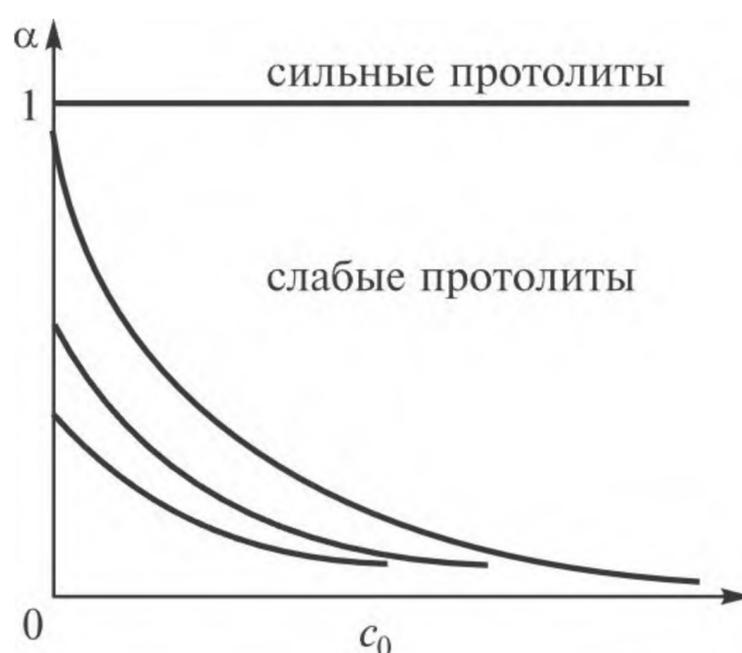
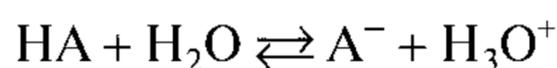


Рис. 7.3. Зависимость степени протолиза слабого протолита (кислоты или основания) от начальной концентрации

Рассмотрим способы управления протолитическим равновесием, т. е. смещения равновесия в нужную нам сторону. Самый простой и удобный способ смещения протолитического равновесия — изменить концентрацию **одноименных ионов**, т. е. катионов или анионов, образующихся в результате протолиза. Согласно принципу Ле Шателье, при введении любых одноименных ионов равновесие сдвигается влево, т. е. степень протолиза уменьшается. С помощью закона действующих масс этот процесс можно охарактеризовать количественно. Рассмотрим протолиз слабой кислоты НА:



При введении в раствор некоторого количества сильной кислоты количество катионов оксония резко увеличивается. В этом случае $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{A}^-]$ и степень протолиза α' в этих условиях уже нельзя рассчитать с использованием равновесной концентрации катионов оксония H_3O^+ . При расчете α' нужно учитывать лишь концентрацию анионов кислоты:

$$\alpha' = \frac{[\text{A}^-]}{c_{0(\text{НА})}}$$

Выразим из этого соотношения концентрацию анионов кислоты и подставим ее в формулу для константы кислотности:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha'c_0[\text{H}_3\text{O}^+]}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha'c_0[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} = \alpha'[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\alpha' = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Сравним степень протолиза слабой кислоты в отсутствие сильной кислоты (α) и после ее добавления (α'):

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \left\{ \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} \right\} \cdot \left\{ \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\sqrt{K_a c_0}}$$

Концентрация $[\text{H}_3\text{O}^+]$, входящая в это уравнение, равна концентрации сильной одноосновной кислоты (HCl , HNO_3 и др.) или удвоенной концентрации двухосновной кислоты (H_2SO_4). Поэтому отношение α/α' обычно достаточно велико, т. е. введение сильной кислоты в раствор слабой кислоты HA приводит к заметному уменьшению степени протолиза последней. Степень протолиза слабой кислоты HA уменьшается также при введении в раствор соли этой кислоты, т. е. при увеличении концентрации одноименных ионов A^- .

Введение в раствор слабой кислоты любого основания уменьшает концентрацию ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$, поэтому протолитическое равновесие сдвигается вправо, и степень протолиза слабой кислоты увеличивается.

Аналогичным образом можно рассмотреть влияние одноименных ионов на степень протолиза слабых оснований.

Изменение концентрации слабого протолита также вызывает смещение протолитического равновесия. При разбавлении раствора равновесие сдвигается вправо, в соответствии с законом разбавления Оствальда степень протолиза увеличивается, $\text{pH} \rightarrow 7$ (рис. 7.4). Следует отметить, что при увеличении концентрации протолита равновесие также сдвигается вправо (по принципу Ле Шателье), но степень протолиза в этом случае уменьшается.

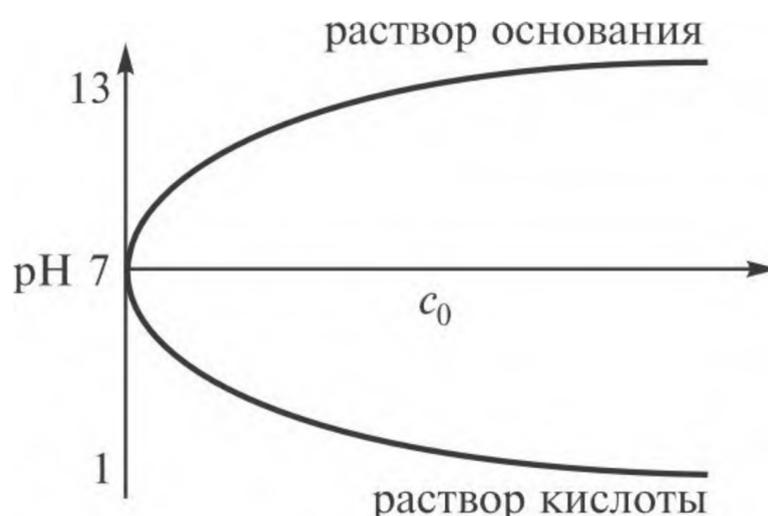


Рис. 7.4. Изменение pH растворов слабых протолитов при разбавлении

Еще один способ смещения протолитического равновесия — **изменение температуры**. Обратимый перенос протона — эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры усиливает протолиз и смещает протолитическое равновесие к продуктам реакции; значения соответствующих констант (кислотности или основности) при этом увеличиваются. Понижение же температуры приводит к смещению равновесия в сторону исходных веществ и к уменьшению значения константы равновесия.

Вопросы

7.9. Определите pH 0,001 М раствора серной кислоты.

7.10. Определите pH раствора азотной кислоты с начальной концентрацией $c_0 = 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

7.11. Определите степень протолиза слабой кислоты при предельном разбавлении раствора (с учетом автопротолиза воды).

7.12. Определите равновесный состав смеси слабой кислоты НА и сильной кислоты НХ, если их концентрации $c_{НА}$ и $c_{НХ}$.

7.2.3. Гидролиз

Обмен протонами между молекулами воды и растворенными в ней частицами — это частный случай протолиза, называемый **гидролизом**.

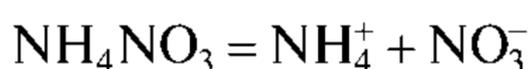
Рассмотрим **обратимый гидролиз солей**. Процесс происходит в две стадии: сначала соль диссоциирует (в разбавленных растворах — полностью), а затем продукты диссоциации участвуют в протолитическом равновесии.

Если при диссоциации соли образуются только непротолиты — гидролиз отсутствует. Так происходит, например, в растворе хлорида калия:



Однозарядные катион калия и хлорид-ион (анион сильной кислоты) не вступают в обмен с протонами. Поэтому в растворе KCl гидролиза нет, среда нейтральная, pH 7.

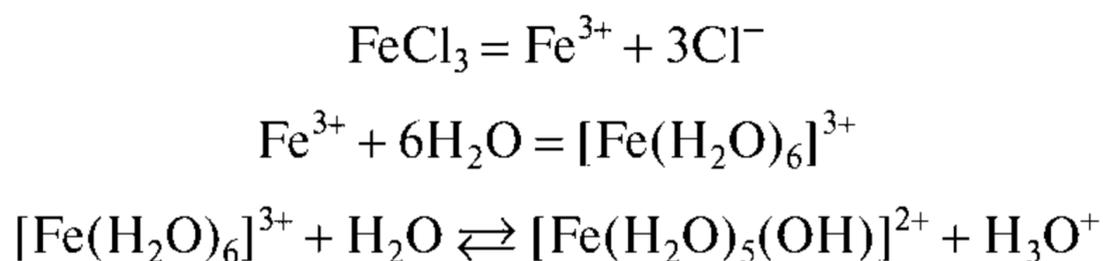
При диссоциации нитрата аммония образуются непротолит — нитрат-ион (анион сильной кислоты) и слабая кислота — катион аммония:



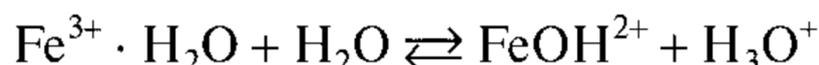
Итак, идет гидролиз **по катиону**, в растворе NH_4NO_3 кислая среда с $\text{pH} < 7$.

По катиону гидролизуются многие соли (за исключением солей щелочных и щелочноземельных металлов и солей таллия(I)). Образующийся при

диссоциации соли гидратированный катион (аквакомплекс металла) проявляет кислотные свойства за счет гидратной воды:

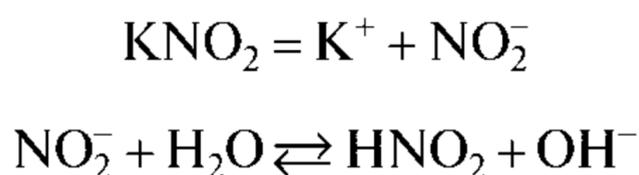


Для простоты часто указывают только одну гидратную молекулу воды:



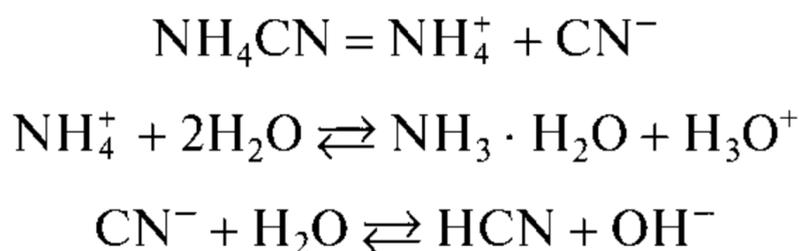
Среда в растворе этой соли кислая, $\text{pH} < 7$.

Если в состав соли входит слабое основание (анион слабой кислоты), происходит гидролиз **по аниону**:



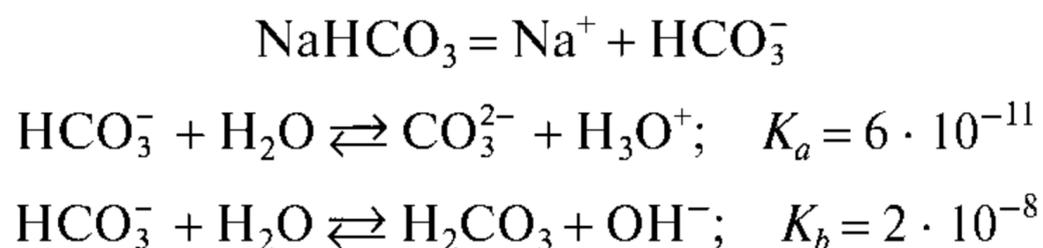
Раствор этой соли щелочной, $\text{pH} > 7$.

При диссоциации соли могут образоваться два протолита — слабая кислота и слабое основание:



Чтобы предсказать тип среды (кислая, щелочная, нейтральная), нужно сравнить константы соответствующих равновесий и определить, какая из двух реакций протолитиза протекает в большей степени. $K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 6 \cdot 10^{-10}$, $K_b(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 2 \cdot 10^{-3}$. Поскольку $2 \cdot 10^{-3} > 6 \cdot 10^{-10}$, преобладает гидролиз слабого основания — в растворе NH_4CN среда слабощелочная, $\text{pH} > 7$.

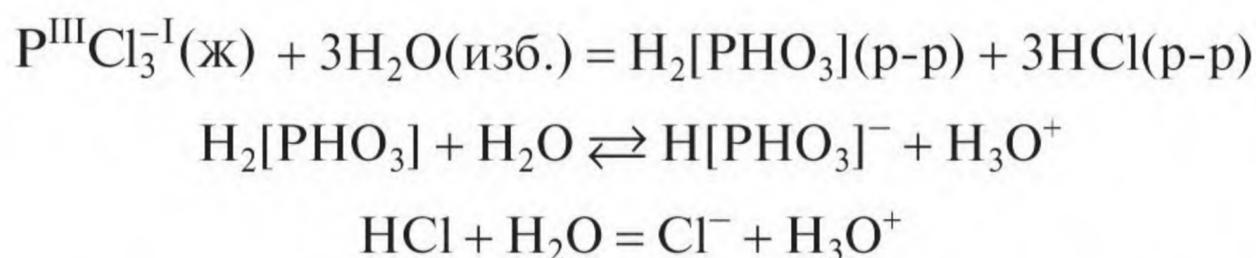
Аналогичный подход можно использовать также для предсказания среды в растворах солей, при диссоциации которых образуются ионы-амфолиты. Рассмотрим гидролиз кислой соли — гидрокарбоната натрия:



Второй протолитический процесс протекает в бóльшей степени — раствор слабощелочной (хотя речь идет о гидролизе кислой соли), $\text{pH} > 7$.

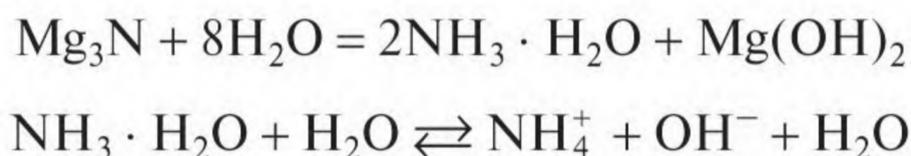
Степень протекания реакции гидролиза соединения определяется степенью протолиза α входящих в состав этого соединения протолитов и зависит от нескольких факторов: гидролиз усиливается (увеличивается α) при повышении температуры, понижении концентрации исходного реагента и при связывании одноименных ионов. Напротив, гидролиз можно подавить (уменьшить α) путем понижения температуры, повышения концентрации исходного реагента, введения одноименных ионов.

При необратимом гидролизе бинарных соединений среда может стать либо кислой, либо щелочной. В отличие от окислительно-восстановительных реакций с участием воды при необратимом гидролизе не происходит изменения степеней окисления элементов. Например, гидролиз трихлорида фосфора необратимый и приводит к образованию двух кислот, которые подвергаются протолизу:

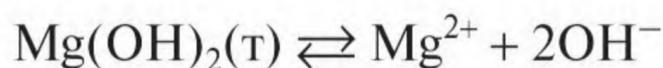


Итак, при растворении PCl_3 в воде образуется кислый раствор, $pH < 7$.

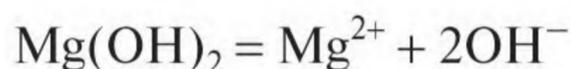
Однозначно описать процессы, протекающие при необратимом гидролизе, удастся не всегда. Например, при гидролизе нитрида магния образуются слабое растворимое основание гидрат аммиака и малорастворимый гидроксид магния.



Если содержание $Mg(OH)_2$ достаточно велико и он растворяется не полностью, возникает фазовое (гетерогенное) равновесие:

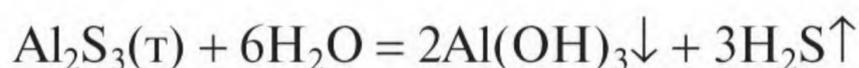


Если же весь гидроксид магния находится в растворе, он полностью диссоциирует на ионы:

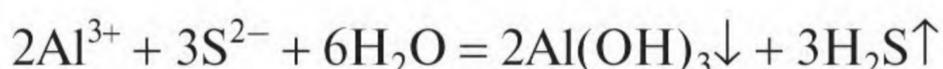


Однако раствор в обоих случаях щелочной, $pH > 7$.

Некоторые вещества, которые традиционно считают солями, по сути представляют собой бинарные соединения (например, сульфид алюминия), которые гидролизуются необратимо:



При попытке получить такие вещества в водном растворе протекает совместный необратимый гидролиз двух ионов:



Вопросы

7.13. Определите рН 0,1 М раствора хлорида железа(III).

7.14. Определите рН 0,1 М раствора ортофосфата натрия.

7.15. Определите рН раствора, содержащего уксусную кислоту (0,001 моль/л) и ацетат натрия (0,1 моль/л).

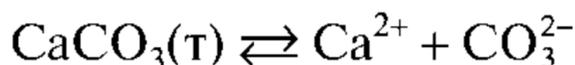
7.16. Определите рН водного раствора NaHA и степень протолиза амфолита HA^- (HCO_3^- , HS^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}): а) как кислоты, б) как основания.

7.2.4. Совместные протолитические и гетерогенные равновесия

Гетерогенные (межфазные) равновесия в насыщенных водных растворах малорастворимых сильных электролитов обычно рассматривают без учета протолитических свойств образующихся ионов. Например, растворимость L карбоната кальция $CaCO_3$ обычно рассчитывают по простой формуле:

$$L = (ПР)^{1/2}$$

При этом игнорируют протолиз карбонат-иона в насыщенном растворе. Однако основность карбонат-иона достаточно велика, поэтому в насыщенных растворах малорастворимых карбонатов в заметной степени протекает протолиз CO_3^{2-} (с образованием гидрокарбонат-ионов). Переход значительной части карбонат-ионов в гидрокарбонат-ионы смещает вправо равновесие



Тем самым растворимость соли (карбоната кальция) увеличивается, а рН раствора повышается. На примере протолиза карбонат-иона можно рассмотреть также зависимость растворимости малорастворимых карбонатов от рН среды (раствора): увеличение концентрации гидроксид-ионов в растворе подавляет протолиз карбонат-иона и снижает растворимость соли (поэтому обычной формулой для расчета L можно пользоваться только в сильнощелочной среде); подкисление же раствора, наоборот, усиливает протолиз карбонат-иона и повышает растворимость соли.

При традиционном упрощенном подходе рН насыщенного раствора ошибочно предполагается равным 7, а зависимость растворимости от рН не рассматривается, хотя процессы протолиза, повышающие растворимость соли и влияющие на величину рН, протекают в насыщенных растворах практически всех малорастворимых солей. Исключения встречаются редко, например сульфат бария (оба иона — непротолиты) и гало-

гениды серебра (катион $\text{Ag}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ — очень слабая кислота, протолиз этого гидратированного катиона почти полностью подавляется автопротолизом воды; хлорид-ион — непротолит). При рассмотрении межфазных равновесий в насыщенных растворах малорастворимых гидроксидов металлов также необходимо учитывать протолиз катионов металла.

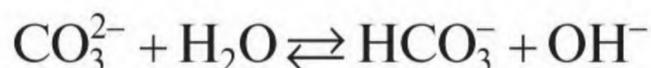
Чтобы рассматривать одновременно условия гетерогенного равновесия и одного или нескольких протолитических равновесий в растворе, приходится решать достаточно сложные алгебраические уравнения или даже системы таких уравнений. Поэтому часто используют ряд достаточно обоснованных упрощений.

Значения ПР, приводимые в современных справочниках, как правило, определены не путем измерения растворимости (как это было на начальном этапе развития представлений об электролитической диссоциации и химическом равновесии), а с помощью термодинамических расчетов по известным формулам:

$$-RT \ln \text{ПР}_{298} = \Delta_r G_{298}^\circ \quad \text{или} \quad -RT \ln \text{ПР}_T = \Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

В эти формулы подставляют табличные значения стандартных энергий Гиббса и стандартных энтальпий образования солей и ионов, их стандартных энтропий и теплоемкостей, что позволяет рассчитывать величины ПР при любой температуре.

Оценим, например влияние протолиза на растворимость карбоната кальция и рассчитаем рН его насыщенного раствора. Реакция протолиза



характеризуется константой равновесия $K_b = 2,1 \cdot 10^{-4}$. Для того чтобы определить состав насыщенного раствора, который содержит пять видов частиц (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , H_3O^+), надо решить систему из пяти уравнений, включающей условия равновесия, материального баланса¹ и электронейтральности:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}$$

$$[\text{HCO}_3^-] [\text{OH}^-] = K_b [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

Поскольку раствор щелочной, слагаемое $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в левой части последнего уравнения пренебрежимо мало. Рассматриваемая система уравнений

¹ Под условием материального баланса понимают неизменность содержания определенного вида атомов (или групп атомов) в закрытой системе в процессе химического превращения веществ.

упрощается (например, методом итерации) до алгебраического уравнения:

$$[\text{CO}_3^{2-}]^2 + K_b^{1/2}[\text{CO}_3^{2-}]^{3/2} = \text{ПР}$$

Определив $[\text{CO}_3^{2-}]$, находим почти точную (или истинную) растворимость соли $L_{\text{ист}}$, степень протолиза карбонат-иона и величину рН (без учета автопротолиза воды):

$$L_{\text{ист}} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + K_b^{1/2}[\text{CO}_3^{2-}]^{1/2}$$

$$\alpha = K_b^{1/2} / (K_b^{1/2} + [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2})$$

$$\text{pH} = -\lg K_w / K_b^{1/2} [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2}$$

$$L_{\text{ист}}(\text{CaCO}_3) = 11,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad \alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 0,7 \text{ и } \text{pH} = 9,9.$$

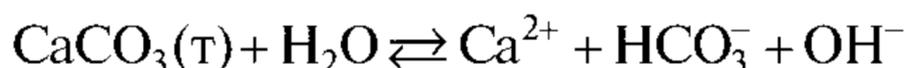
При $K_b = 0$ и $\alpha = 0$ выражение для L сводится к традиционной простой формуле:

$$L = (\text{ПР})^{1/2}$$

Подставим числа и рассчитаем растворимость:

$$L = (4,4 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Таким образом, если учитывать протолиз карбонат-иона, расчетная растворимость карбоната кальция почти в 2 раза больше. Для карбонат-иона степень протолиза $\alpha \approx 1$, поэтому можно использовать более простой (приближенный) способ учета протолиза, не требующий составления и решения системы уравнений. Если считать карбонат-ион полностью протонированным ($\alpha = 1$), уравнение фазового равновесия принимает следующий вид:



Соответствующая константа этого равновесия называется **модифицированным произведением растворимости (мПР)**.

$$\text{мПР} = \text{ПР} \cdot K_b$$

Откуда можно рассчитать растворимость:

$$L = (\text{мПР})^{1/3} = (\text{ПР} \cdot K_b)^{1/3} = (4,4 \cdot 10^{-9} \cdot 2,1 \cdot 10^{-4})^{1/3} = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

что всего на 16% меньше $L_{\text{ист}} = 11,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л и в 1,5 раза выше растворимости, вычисленной без учета протолиза. В этом приближении

$$[\text{OH}^-] = L = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad \text{т. е. } \text{pOH} = 4,0, \text{ pH} = 10,0$$

что также мало отличается от точного значения.

Как показывает расчет, насыщенный раствор CaCO_3 характеризуется (вследствие протолиза карбонат-иона) достаточно высоким рН, что, в частности, позволяет применять измельченный известняк (природный

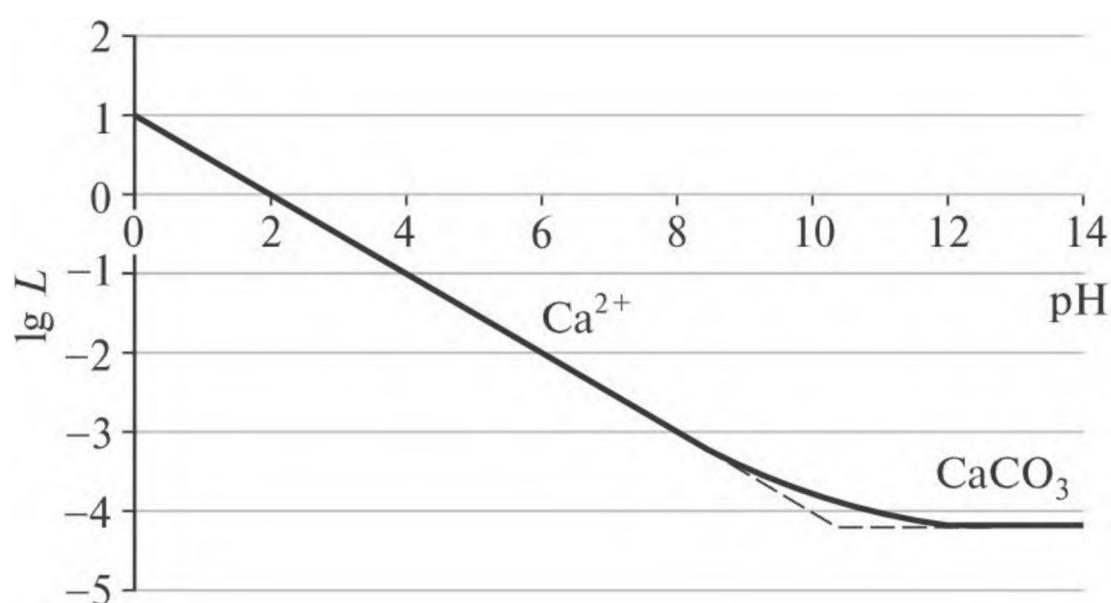


Рис. 7.5. График зависимости растворимости CaCO_3 от pH

CaCO_3) для «известкования» (повышения pH) кислых почв. Следует также отметить, что суспензия CaCO_3 , приготовленная в обычных условиях, интенсивно поглощает CO_2 из атмосферы, что приводит к понижению pH и к повышению растворимости CaCO_3 .

Рассмотрим, как влияет на растворимость карбоната кальция добавление небольших количеств кислот и щелочей. Из условия фазового равновесия в приближении $\alpha = 1$ (т. е. карбонат-ионы отсутствуют):

$$L = (\text{мПР} \cdot 10^{14-\text{pH}})^{1/2}$$

Логарифмируя, получим линейное уравнение (рис. 7.5).

$$\lg L = 1/2 \lg \text{мПР} + 7 - 1/2 \text{pH} = 1,0 - 1/2 \text{pH}$$

В сильнощелочных растворах протолиз карбонат-иона полностью подавлен, поэтому

$$\lg L = 1/2 \lg \text{ПР} = -4,2$$

На рис. 7.5 горизонтальная прямая пересекается с нисходящей ветвью при

$$\text{pH} = 2 \cdot (4,2 + 1,0) = 10,3$$

При построении наклонной прямой принято допущение, что

$$L = [\text{HCO}_3^-]$$

а вдоль горизонтальной прямой по определению

$$L = [\text{CO}_3^{2-}]$$

В точке пересечения прямых $\text{pH} = pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$, так как концентрации протонированной и депротонированной форм равны ($\alpha = 0,5$). Поскольку

$$L = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

истинная растворимость при $\text{pH} = 10,3$ вдвое выше растворимости, отвечающей точке пересечения. Иначе говоря, точка, отвечающая составу

раствора при этом рН, фактически расположена выше точки пересечения (на $\lg 2 \approx 0,3$), а линия растворимости не имеет точки излома и состоит, как показано на рисунке, из двух плавно сопрягающихся ветвей — наклонной и горизонтальной. Сопоставление линейного логарифмического уравнения со значениями $\lg L$, рассчитанными по точному уравнению

$$L = [\text{ПР}(1 + K_b \cdot 10^{14-\text{pH}})]^{1/2}$$

показывает, что при $\text{pH} < 10$ расхождение практически отсутствует (в этой области рН карбонат-ион подвергается протолизу практически нацело, $\alpha \approx 1$), а при $\text{pH} \sim 10$ ($\alpha = 0,9$) $\lg L = -3,9$, что несколько больше значения $-4,01$, вычисленного по линейному уравнению. При $\text{pH} < 6,37$ (т. е. при $\text{pH} < \text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)$) пользоваться приближенными уравнениями нельзя: в кислых растворах необходимо принимать во внимание протонирование HCO_3^- и возможность выделения из раствора газообразного CO_2 , что требует составления новой системы уравнений.

Аналогичный подход можно применить при рассмотрении процессов осаждения и растворения малорастворимых гидроксидов металлов, например гидроксидов магния и бериллия. Так, в насыщенном растворе гидроксида магния устанавливается следующее равновесие:



Условие образования осадка:

$$c_{\text{Mg}^{2+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2 \geq \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \quad \text{или} \quad c_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 10^{2(\text{pH}-14)} \geq \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$$

Для расчета значения рН, при котором начинается осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (при заданной начальной концентрации Mg^{2+}), удобнее использовать первое из следующих соотношений:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}}$$

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \lg \frac{\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}$$

Аналогичные формулы можно записать и для процесса осаждения гидроксида бериллия. При начальной концентрации Mg^{2+} и Be^{2+} 0,1 моль/л гидроксиды магния и бериллия начинают осаждаться при рН 8,92 ($\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,8 \cdot 10^{-12}$) и 3,95 ($\text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2) = 8,0 \cdot 10^{-22}$) соответственно. Для достижения 99%-й полноты осаждения, т. е. для того, чтобы концентрация осаждаемого иона в растворе уменьшилась в 100 раз, рН необходимо увеличить на единицу; в растворах солей магния и бериллия надо создать рН 9,9 и 5,0 соответственно. При начальной концентрации соли 0,01 моль/л рН осаждения этих гидроксидов уменьшается на 0,5 — до 9,4 и 4,5 соответственно.

При рассмотрении общих закономерностей осаждения малорастворимых гидроксидов металлов и других ионных соединений удобно использовать графики в логарифмических координатах. В соответствии с условием образования осадка изотерма растворимости описывается соотношением:

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot 10^{2(\text{pH}-14)} = \text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

или после логарифмирования и преобразования:

$$\lg[\text{Mg}^{2+}] = \lg \text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) + 28 - 2\text{pH}$$

В координатах $\lg[\text{Mg}^{2+}]$ — pH (так называемая **логарифмическая диаграмма растворимости**; рис. 7.6) получим прямую с тангенсом угла наклона -2 , которая пересекает ось pH при $\lg[\text{Mg}^{2+}] = 0$ и $[\text{Mg}^{2+}] = 1$ моль/л.

$$\frac{1}{2} \lg \text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) + 14 = \frac{1}{2} \lg 6,8 \cdot 10^{-12} + 14 = 8,4$$

Точки на прямой соответствуют растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при разных pH, при этом в равновесии находятся осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и его насыщенный раствор, в котором присутствуют ионы Mg^{2+} и OH^- . Ниже прямой находится область ненасыщенных растворов, в которой $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не образуется (а внесенный в раствор заранее приготовленный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворится). Выше прямой находится область пересыщенных растворов, там осаждается $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Если добавить к раствору при интенсивном перемешивании¹ растворимое основание (например, концентрированный раствор гидрата аммиака), точка, отвечающая составу раствора, перемещается вправо до пересечения с линией растворимости, после чего начинается осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а точка смещается вниз по линии растворимости.

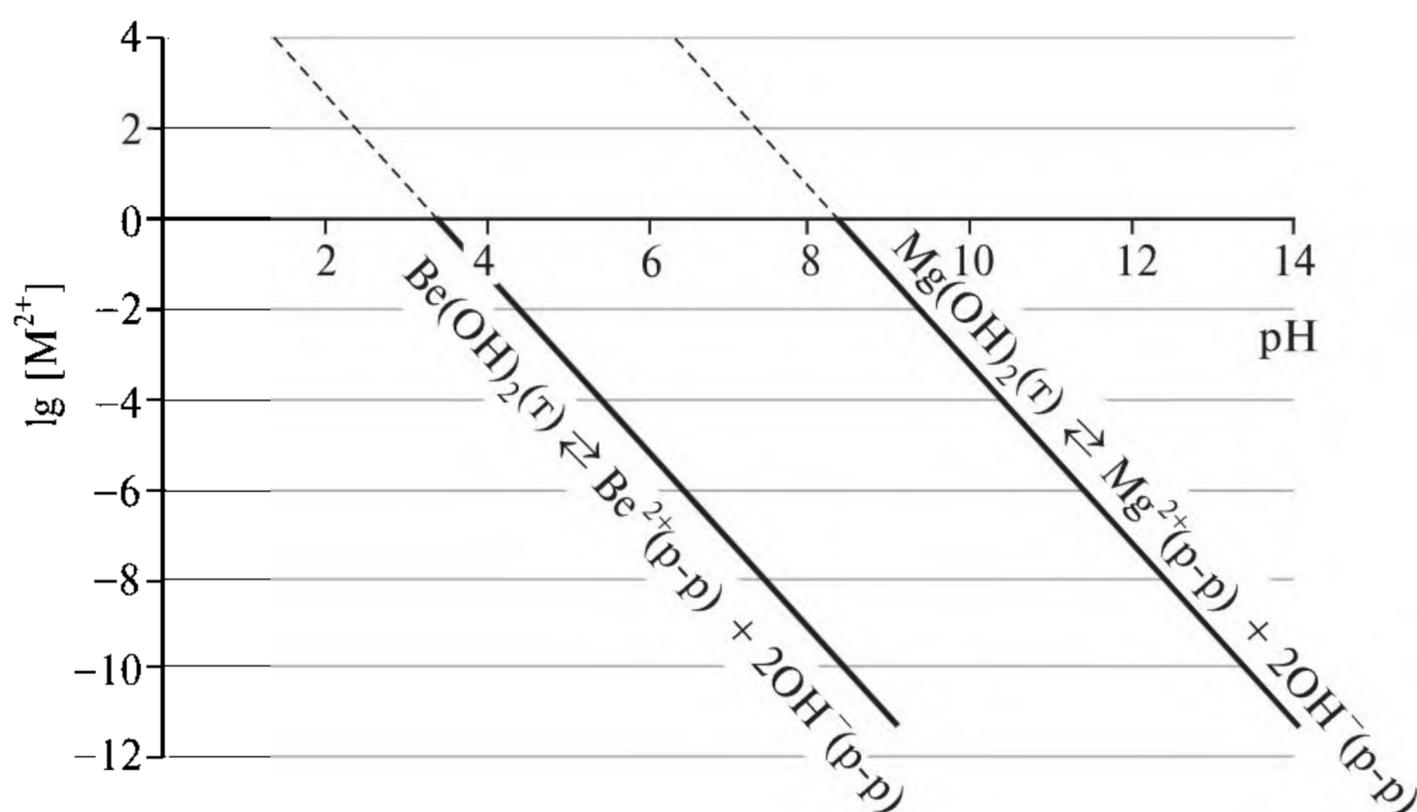


Рис. 7.6. Графики зависимости растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$ от pH (без учета протолиза катиона)

¹ Для выравнивания pH и концентраций ионов Mg^{2+} во всем объеме раствора.

Аналогичное рассмотрение равновесия гидроксида бериллия с гидратированными катионами бериллия



$$\text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2) = 8,0 \cdot 10^{-22} = [\text{Be}^{2+}(\text{р-р})][\text{OH}^-]^2 = [\text{Be}^{2+}(\text{р-р})] \cdot 10^{2\text{pH}-28}$$

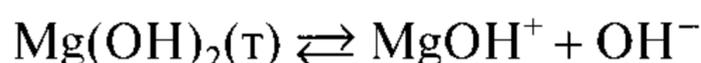
приводит к прямой с тангенсом угла наклона (часто говорят просто наклоном) -2 , которая пересекает ось абсцисс при $\text{pH} 3,5$ (рис. 7.6).

При сопоставимых концентрациях магния и бериллия начало осаждения их гидроксидов различается почти на пять единиц pH . Это указывает на возможность разделения $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. На практике эти гидроксиды разделяют осаждением в присутствии солей аммония.

Рассмотрим влияние протолиза, используя логарифмическую диаграмму растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (рис. 7.7). В растворе наряду с ионами Mg^{2+} присутствуют продукты протолиза — ионы MgOH^+ , при больших pH — даже молекулы $\text{Mg}(\text{OH})_2$, поэтому по оси ординат нужно откладывать не $\lg [\text{Mg}^{2+}]$, а $\lg c_{\text{Mg}}$ (логарифм аналитической концентрации магния). $\lg [\text{Mg}^{2+}] \approx \lg c_{\text{Mg}}$, пока степень протолиза невелика, и линии растворимости соответствует прямая:

$$\lg c_{\text{Mg}} = \lg [\text{Mg}^{2+}] = \lg \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} + 28 - 2\text{pH} = 16,8 - 2\text{pH}$$

При увеличении pH протолиз усиливается и форма MgOH^+ становится преобладающей; $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{MgOH}^+]$ при $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{MgOH}^+) = 11,42$; $c_{\text{Mg}} \approx [\text{MgOH}^+]$, и уравнение фазового равновесия надо записывать в следующем виде:



Видно, что c_{Mg} обратно пропорциональна $[\text{OH}^-]$ и прямо пропорциональна $[\text{H}_3\text{O}^+]$, т. е. $\lg c_{\text{Mg}}$ линейно зависит от pH , тангенс угла наклона прямой -1 . Эта прямая пересекается с прямой, тангенс угла наклона которой -2 ,

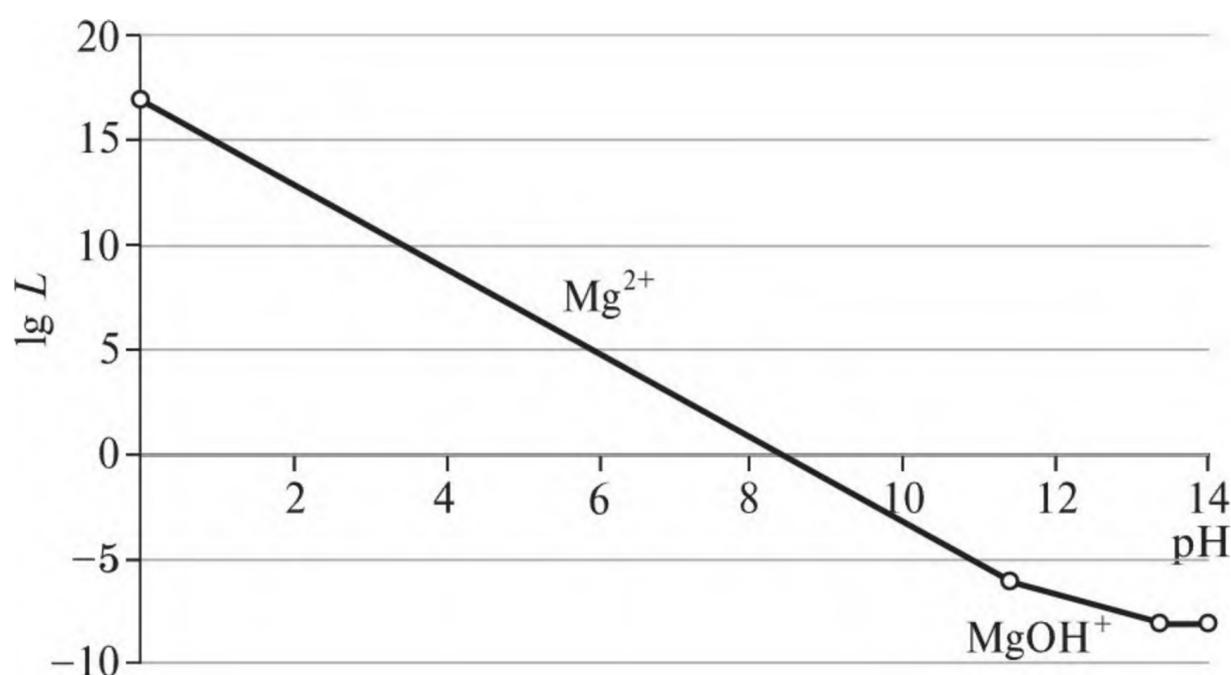
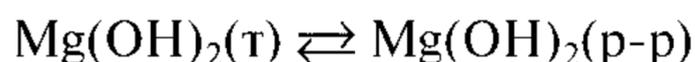


Рис. 7.7. Зависимость растворимости гидроксида магния от pH (с учетом протолиза катиона)

в точке с $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{Mg}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{MgOH}^+) = 11,4$, когда концентрации обеих форм равны. Для построения графика достаточно провести прямую с наклоном -1 через точку с $\text{pH} = 11,4$ на прямой с наклоном -2 . При дальнейшем повышении pH концентрация нейтральной формы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ увеличивается и остается преобладающей при $\text{pH} > \text{p}K_a(\text{MgOH}^+/\text{Mg}(\text{OH})_2)$, при этом $c_{\text{Mg}} \approx [\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{p-p})]$; уравнение этого фазового равновесия:



В этой области pH общая концентрация c_{Mg} постоянна, и на логарифмической диаграмме появляется горизонтальная линия, пересекающая прямую с наклоном, равным -2 , в точке с $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{MgOH}^+/\text{Mg}(\text{OH})_2)$. Для равновесия этих форм $\text{p}K_a$ неизвестно, но для завершения диаграммы растворимости можно приближенно принять, что для первой стадии протолиза $\text{p}K_a = 13,4$.

$$\lg c_{\text{Mg}} = -2 \cdot (11,4 - 8,4) - 1 \cdot (13,4 - 11,4) = -8,0$$

Итак, минимальная растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в сильнощелочном растворе $\sim 10^{-8}$ моль/л. Для сравнения: в чистой воде растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ без учета протолиза $L = (\text{ПР}/4)^{1/3} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в 1 М NaOH (при $\text{pH} \sim 13$) растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$, рассчитанная по формуле (без учета протолиза), $6,8 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

$$[\text{Mg}^{2+}] = \text{ПР}/[\text{OH}^-]^2$$

Итак, растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в 1 М NaOH, вычисленная без учета протолиза катиона Mg^{2+} , на четыре порядка меньше значения, если протолитические равновесия учитываются. Вывод: протолиз повышает растворимость гидроксида магния на четыре порядка.

Гидроксид магния не проявляет амфотерных свойств и не растворяется в концентрированных растворах щелочей, поэтому его логарифмическая диаграмма растворимости заканчивается горизонтальным участком (в сильнощелочной среде c_{Mg} постоянна). Диаграмма растворимости состоит из трех прямолинейных участков (с наклонами -2 , -1 и 0), пересекающихся при значениях pH , равных соответствующим $\text{p}K_a$. На первом участке в растворе преобладает ион Mg^{2+} , на втором — ион MgOH^+ , на третьем — нейтральная форма $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Эти три участка плавно без изломов сопрягаются друг с другом, поскольку, как было показано в предыдущем примере, реальные значения $\lg c$ лежат выше точек пересечения прямых.

На растворимость гидроксидов металлов также может влиять образование в растворе многоядерных гидроксокомплексов, что становится заметным, если константы образования этих гидроксокомплексов достаточно велики (пока достоверных сведений по этим константам почти нет).

Рассмотрим влияние протолиза на логарифмической диаграмме растворимости $\text{Be}(\text{OH})_2$ (рис. 7.8). Бериллий — амфотерный элемент, и в водных

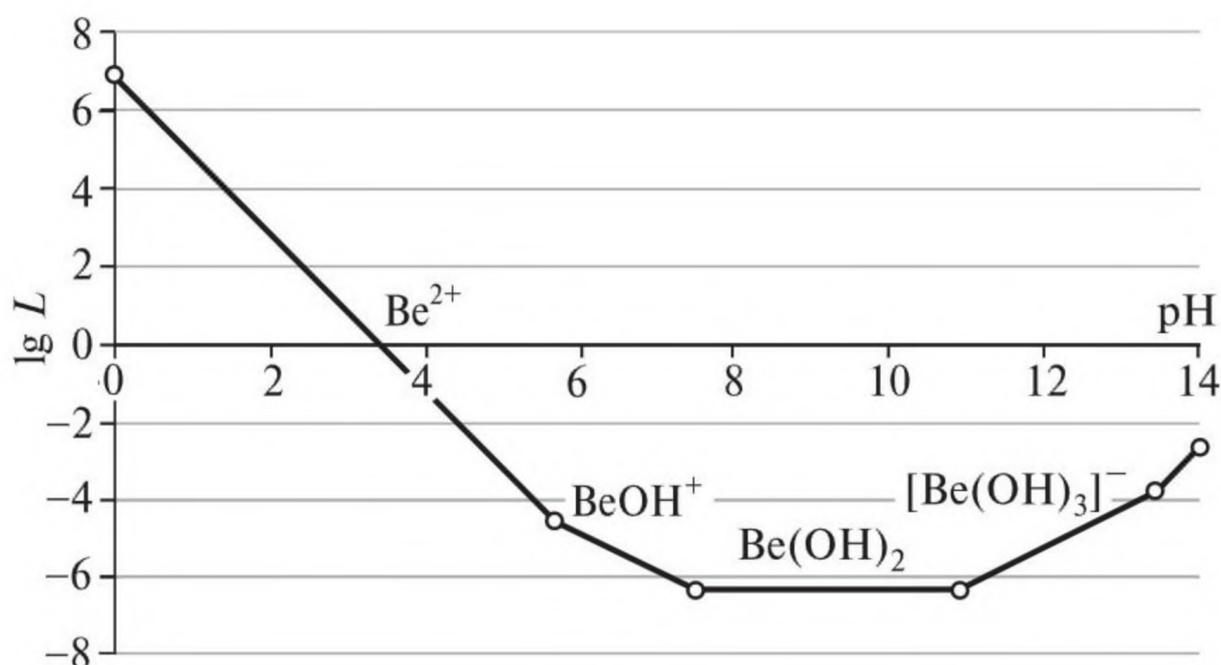


Рис. 7.8. Зависимость растворимости гидроксида бериллия от pH (с учетом протолиза катиона)

растворах катион тетрааквабериллия $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ последовательно отщепляет (по мере повышения pH) четыре протона с образованием BeOH^+ , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ (для упрощения молекулы воды здесь и далее не указаны); pK_a : 5,7; 7,5; 10,9; 13,5. На диаграмме растворимости заметны пять прямолинейных отрезков (с наклонами -2 , -1 , 0 , 1 и 2); эти отрезки пересекаются при $\text{pH} = pK_a$. Каждый отрезок отвечает равновесию твердого гидроксида бериллия с той формой, которая преобладает в растворе в соответствующем интервале pH ($[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, BeOH^+ и т. д.). Первый участок линии растворимости описывается уравнением прямой:

$$\lg c_{\text{Be}} = \lg[\text{Be}^{2+}] = \lg \text{ПР}_{\text{Be}(\text{OH})_2} + 28 - 2\text{pH} = 6,90 - 2\text{pH}$$

В точке с $\text{pH} = 5,70$ эта прямая пересекается с прямой с наклоном -1 и т. д. (см. обсуждение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$). В интервале pH 7,50–10,91 горизонтальный участок:

$$\lg c_{\text{Be}} = -2 \cdot (5,7 - 3,5) - 1 \cdot (7,5 - 5,7) = -6,3$$

Итак, минимальная растворимость $\text{Be}(\text{OH})_2$ $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Благодаря протолизу даже это минимальное значение растворимости почти на порядок больше $5,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л — значения, вычисленного без учета протолиза по формуле $L = (\text{ПР}/4)^{1/3}$.

Иначе говоря, влияние протолиза растворимых форм бериллия настолько существенно, что расчет растворимости без его учета не имеет смысла.

Вопросы

7.17. Охарактеризуйте влияние протолиза на растворимость малорастворимых солей ортофосфорной и сероводородной кислот.

7.18. Можно ли с помощью хлорида аммония перевести в раствор твердые гидроксиды магния и бериллия?

ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

8 Строение атома

8.1. Развитие представлений о строении атома. Электронное строение атома

Считается, что об атомах говорили еще древнегреческие философы Левкипп¹ и Демокрит², которые полагали, что все вещества (твердые, жидкие и газообразные) состоят из различных частиц — атомов (*от греч.* атомос — неделимый). Философы античности относили к атомам также те частицы, которые сейчас мы называем молекулами, ионами и т. д.

В 1897 г. английский физик Томсон³ обнаружил существование электронов, чем опроверг представления о неделимости атомов. Вскоре начали появляться первые модели строения атома.

В 1901 г. французский физик Перрен⁴ предложил планетарную (ядерную) модель атома. Согласно этой модели, в центре атома находится положительно заряженная частица (ядро), которая окружена определенным числом электронов, полностью компенсирующих ее заряд. Предполагалось, что эта система зарядов стабилизирована внутренними электромагнитными силами.

Первооткрыватель электрона Томсон в 1903 г. предположил, что атом представляет собой шарик, заполненный неким положительным зарядом и отрицательно заряженными электронами. Эту модель назвали «пудинг с изюмом».

В 1904 г. японский физик Нагаока⁵ предложил модель атома, напоминающую планету Сатурн с его спутниками, где электроны, находящиеся на равных расстояниях друг от друга, вращаются с одинаковыми скоростями в одной плоскости вокруг положительно заряженной частицы.

¹ ЛЕВКИПП из Абдеры или Милета (V век до н. э.) — древнегреческий философ, один из основателей атомистики, учитель Демокрита.

² ДЕМОКРИТ из Абдеры (ок. 460 г. до н. э. — ок. 370 г. до н. э.) — древнегреческий философ, один из основателей атомистики и материалистической философии.

³ ТОМСОН Джозеф Джон (1856–1940) — английский физик, первооткрыватель электронов. Томсон впервые объяснил непрерывность спектра рентгеновского излучения, установил природу положительных ионов, предложил модель строения атома. Лауреат Нобелевской премии по физике (1906).

⁴ ПЕРРЕН Жан Батист (1870–1942) — французский физик. Известен работами по дискретной природе материи. Обнаружил явление седиментационного равновесия. Лауреат Нобелевской премии по физике (1926).

⁵ НАГАОКА Хантаро (1865–1950) — японский физик, автор ряда трудов по электричеству и магнетизму, атомной физике и спектроскопии.

Французский физик, математик и философ Пуанкаре¹ считал, что атом можно рассматривать как некий объект, «состоящий из положительно заряженного центра (ядра), по массе приблизительно равного самому атому, вокруг которого вращаются, притягиваясь к нему, электроны».

Однако все эти предположения не были подкреплены экспериментом. Лишь в 1911 г. английский физик Резерфорд² экспериментально подтвердил, что в атоме есть предсказанный Пуанкаре центр с положительным зарядом, в котором сосредоточена вся масса атома, и назвал этот центр *атомным ядром*. Доказательства Резерфорда были получены в опытах по рассеянию α -частиц (ядер атомов гелия) тонкой металлической фольгой (рис. 8.1). Оказалось, что из каждых 20 000 α -частиц примерно одна возвращается назад. По словам Резерфорда, «это было почти столь же неправдоподобно, как если бы вы выстрелили в листок папиросной бумаги 15-дюймовым снарядом, который после выстрела вернулся бы назад и, мало того, угодил прямо в вас». Такое можно было объяснить только тем, «что в очень малом объеме в центре атома находятся заряд». Резерфорд полагал, что строение атома похоже на Солнечную систему, где ядро — Солнце, электроны — планеты. Он рассчитал примерные размеры атомов и показал, что диаметр атома определяется диаметром его электронной оболочки (10^{-10} м) и в 10 000–100 000 раз больше диаметра ядра.

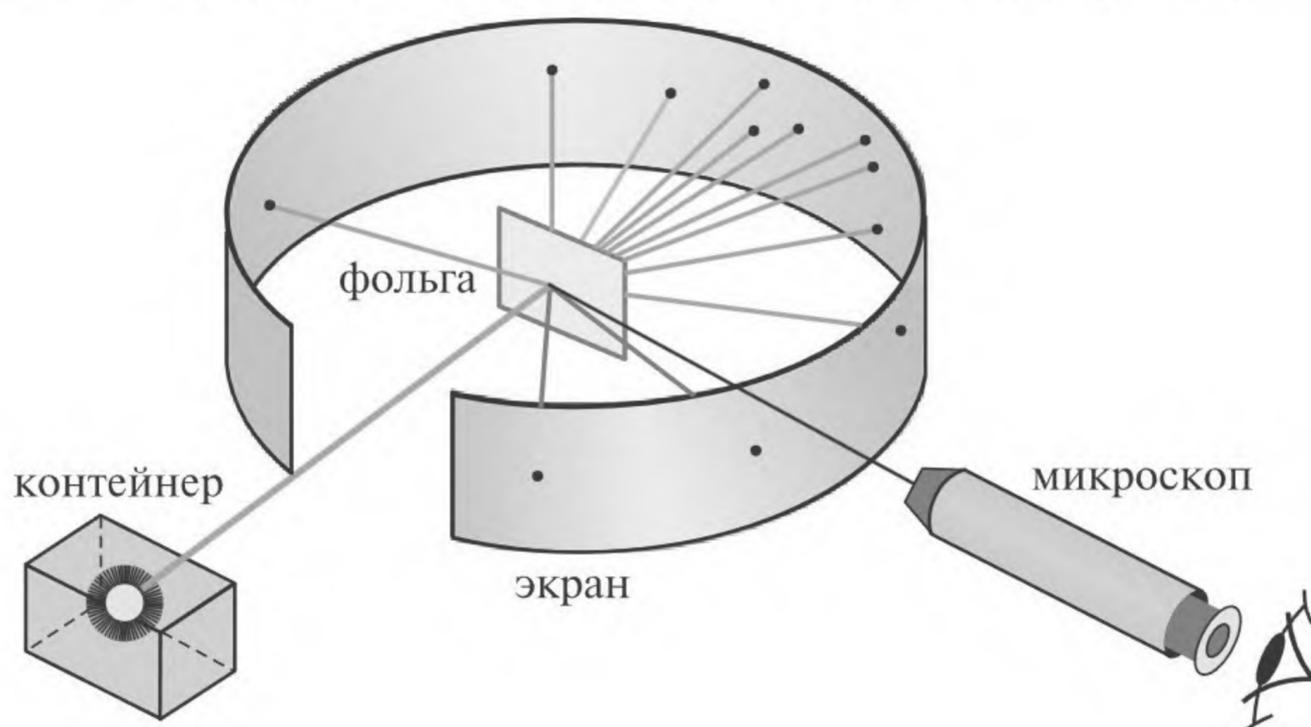


Рис. 8.1. Схема опыта Резерфорда по рассеянию α -частиц: К — свинцовый контейнер с радиоактивным веществом, Э — экран, покрытый сернистым цинком, Ф — золотая фольга, М — микроскоп

Предположение о наличии атомного ядра, в котором сосредоточены положительный заряд и масса атома, подтвердилось также экспериментами других ученых. Стало ясно, что ядро атома «отвечает» за индивидуальность химического элемента, а электронная оболочка — за физические и химические свойства вещества.

¹ ПУАНКАРЕ Жюль Анри (1854–1912) — французский математик, физик, астроном и философ, его считают одним из великих математиков.

² РЕЗЕРФОРД Эрнест (1871–1937) — английский физик. Заложил основы учения о радиоактивности, основы ядерной физики, современные представления о строении атома. Лауреат Нобелевской премии по химии (1908).

Таблица 8.1

Элементарные частицы

Название	Обозначение	Заряд	Масса	
Протон	p^+	$+1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл	$1,67 \cdot 10^{-24}$ г	1,0073 а. е. м.
Нейтрон	n^0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$ г	1,0087 а. е. м.
Электрон	\bar{e} или e^-	$-1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл	$9,11 \cdot 10^{-28}$ г	0,00055 а. е. м.

По современным представлениям, **атомное ядро** — это положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена практически вся масса атома. Плотность ядерного вещества очень велика ($\sim 10^{14}$ г/см³).

В 1919 г. Резерфорд показал, что в состав ядер всех атомов входят частицы, представляющие собой ядра атомов водорода. Он назвал их «протонами» (от греч. протос — первый, а также по ассоциации с фамилией английского врача Праута¹, который за 100 лет до Резерфорда предположил, что «атомы водорода входят в состав всех остальных атомов»).

После открытия Чедвиком² нейтрона в 1932 г. сразу несколько ученых — Иваненко³ и Гапон⁴ в нашей стране, а также Гейзенберг⁵ в Германии — предложили так называемую *протонно-нейтронную модель* строения ядра. Согласно этой модели, атомное ядро состоит из протонов и нейтронов (эти частицы имеют общее название нуклоны, от лат. nucleus — ядро); электроны в состав ядра атома не входят. Протоны p^+ , нейтроны n^0 и электроны \bar{e} — **элементарные частицы** (табл. 8.1).

Число протонов $N(p^+)$ определяет заряд ядра. Число электронов в оболочке атома $N(\bar{e})$ равно числу протонов в атомном ядре, т. е. заряду ядра Z :

$$N(\bar{e}) = N(p^+) = Z$$

Положительный заряд протона и отрицательный заряд электрона равны по абсолютной величине, поэтому атом электронейтрален, т. е. его заряд равен нулю.

Масса атома определяется массой ядра. Масса протона и масса нейтрона примерно равны. Масса электрона в 2000 раз меньше поэтому

¹ ПРАУТ Уильям (1785–1850) — английский химик, врач и теолог. Известен как автор гипотезы о том, что атомы всех химических элементов могут быть получены путем конденсации атомов водорода. Первооткрыватель соляной кислоты как важнейшего компонента желудочного сока и ее роли в процессе пищеварения.

² ЧЕДВИК Джеймс (1891–1974) — английский физик, ученик Эрнеста Резерфорда. Основные работы Чедвика посвящены ядерной физике. Джеймс Чедвик возглавлял группу английских ученых, работавших в Лос-Аламосской лаборатории над созданием атомной бомбы.

³ ИВАНЕНКО Дмитрий Дмитриевич (1904–1994) — советский физик-теоретик. Работы по ядерной физике, теории поля, синхротронному излучению, единой теории поля, теории гравитации, истории физики.

⁴ ГАПОН Евгений Никитич (1904–1950) — советский физикохимик.

⁵ ГЕЙЗЕНБЕРГ (ХАЙЗЕНБЕРГ) Вернер Карл (1901–1976) — немецкий физик-теоретик, один из основоположников квантовой механики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1932).

вклад электронов в массу атома незначителен. Общее число протонов и нейтронов (т. е. сумма всех нуклонов) в атомном ядре называют массовым числом A :

$$A = N(n^0) + N(p^+)$$

Суммарное число всех нуклонов определяет не только массовое число атома, но и размер ядра (объем ядра прямо пропорционален числу нуклонов).

Нуклид — совокупность атомов с определенными зарядом ядра и массовым числом. Масса одного атома нуклида равна сумме масс входящих в его состав протонов, нейтронов и электронов за вычетом массы, соответствующей (эквивалентной) энергии квантовохимического взаимодействия между этими элементарными частицами, — так называемого «**дефекта массы**». Эквивалентность дефекта массы (Δm) и энергии связывания нуклонов (**ядерной энергии связи ΔE**) выражается уравнением Эйнштейна

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

где c — скорость света.

Только для одного нуклида — изотопа углерода ^{12}C , ядро которого состоит из шести протонов и шести нейтронов, масса атома (выраженная в атомных единицах массы) точно равна массовому числу, поскольку изотоп ^{12}C принят за эталон атомной массы (углеродная (атомная) единица массы, 1 а. е. м. равна 1/12 массы **изотопа** углерода ^{12}C). Точная масса протона 1,007276 а. е. м., нейтрона 1,008665 а. е. м.

Изотопы — это нуклиды одного элемента, имеющие разные массовые числа. В ядрах разных изотопов одного элемента содержится одинаковое число протонов, но разное число нейтронов (например, изотоп ^1H не содержит n^0 , ^2H содержит один n^0 , а ^3H — два n^0). Изотопы имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одну и ту же клетку Периодической системы элементов. Термин «изотопы» (*от греч.* занимающие одно и то же место) был предложен английским радиохимиком Содди¹ для неразличимых по химическим свойствам видов атомов, отличающихся по своим физическим свойствам (в первую очередь по радиоактивности). Первые стабильные изотопы неона были обнаружены Томсоном в 1913 г. Известно около 280 стабильных и более 2000 радиоактивных изотопов. Больше всего стабильных изотопов у олова — 10. Массовое число изотопа часто обозначают верхним индексом слева от символа элемента, а заряд ядра — нижним индексом, например ^3_1Li . Иногда массовое число изотопа пишут справа от названия элемента, например уран-238, или в верхнем индексе, U^{238} .

¹ СОДДИ Фредерик (1877–1956) — английский радиохимик. Основные работы посвящены исследованиям по радиоактивности. В 1902 г. Содди совместно с Резерфордом разработал основы теории радиоактивного распада, а в 1903 г. — сформулировал закон радиоактивных превращений. Ввел (1913) понятие «изотоп».

Почти все химические элементы в периоде представлены несколькими изотопами. Атомные массы встречающихся на Земле элементов рассчитывают как среднее масс изотопов с учетом распространенности этих изотопов в природе.

Атомное ядро из-за его относительно малого размера и большой массы можно приближенно считать точечным зарядом, находящимся в центре масс атома. Поэтому атом, как правило, и рассматривают как подвижную электронную систему вокруг неподвижного ядра. Электронное строение атома определяет химические свойства элемента, в том числе способность элемента образовывать те или иные соединения.

Движение электронов в атоме невозможно описать с позиций классической механики и электродинамики. Согласно представлениям классической физики, отрицательно заряженная частица, двигающаяся по кругу, должна излучать электромагнитные волны, теряя при этом энергию, и падать на ядро. В 1912 г. датский физик Бор¹ предложил выделить так называемые **стационарные орбиты**, двигаясь по которым электрон не излучает энергию, причем излучение энергии в виде отдельных порций — **квантов** — может происходить лишь при переходе электрона с одной орбиты на другую. Таким образом, Бор сформулировал первую **квантовую теорию** строения атома.

В 1925 г. Гейзенберг создал так называемую «матричную механику», математический аппарат которой позволил вычислять интенсивность излучения атомов при различных длинах волн (т. е. теоретически рассчитывать атомные спектры). В 1927 г. Гейзенберг сформулировал так называемое «соотношение неопределенностей», которое показало ограниченность применения макромеханики к явлениям микромира.

Почти одновременно с Гейзенбергом австрийский физик-теоретик Шрёдингер² разработал теорию движения электронов, в которой рассматривал электрон не только как частицу, но и как волну. Он вывел фундаментальное уравнение, описывающее поведение электрона в атоме водорода. Уравнение Шрёдингера имеет в квантовой физике такое же значение, как законы движения Ньютона в классической механике.

Шрёдингер показал физическую тождественность разработанной им волновой механики, матричной механики Гейзенберга и теории стационарных орбит Бора. Эти теории были объединены в **квантовой механике**, которая послужила основой для появившейся в 20-х гг. XX в. **квантовой химии**.

¹ БОР Нильс Хенрик Давид (1885–1962) — датский физик. Впервые предложил квантовохимические модели атома водорода и других элементов, ввел понятия главного и побочного квантовых чисел. Лауреат Нобелевской премии по физике (1922).

² ШРЁДИНГЕР Эрвин (1887–1961) — австрийский физик-теоретик, один из основателей квантовой механики. Предложил волновое уравнение для описания состояния электрона в атоме. Лауреат Нобелевской премии по физике (1933).

Вопросы

8.1. В 1881 г. Гельмгольц писал: «Если мы примем гипотезу, что простые вещества состоят из атомов, мы не можем избежать заключения, что и электричество, как положительное, так и отрицательное, делят на определенные порции, подобные так называемым атомам электричества». Какие частицы, по современным представлениям, представляют собой эти «атомы электричества»?

8.2. Почему ядро атома, содержащее положительно заряженные и нейтральные частицы, не распадается под действием сил электростатического отталкивания?

8.3. Природный неон содержит несколько изотопов: 90,51% ^{20}Ne , 0,27% ^{21}Ne и 9,22% ^{22}Ne . Рассчитайте среднюю атомную массу неона.

8.4. Какие экспериментальные данные можно использовать для подтверждения/опровержения гипотез о строении электронной оболочки атома?

8.5. Какие свойства веществ помогают понять и предсказать квантовая теория?

8.6. Можно ли, используя только законы классической и квантовой механики, описать все процессы, происходящие в живом организме?

8.2. Принципы описания квантовых систем

Квантовая теория рассматривает атом как систему элементарных частиц. Законам классической механики эта система не подчиняется. Несмотря на то что первые ядерные модели строения атома были похожи на Солнечную систему, описать движение электронов в атомах по аналогии с движением планет невозможно.

У микрообъектов, подобных электрону, некоторые физические свойства изменяются скачкообразно, а не непрерывно, и соответствующие физические параметры могут принимать только вполне определенные, т. е. **дискретные**, значения (*от лат. discretus* — отдельный, разделенный); говорят, что эти физические величины **квантуются**.

В 1900 г. немецкий физик Планк, изучавший тепловое излучение твердых тел, пришел к выводу, что электромагнитное излучение испускается веществом отдельными порциями — квантами энергии. Один квант энергии равен

$$\Delta E = h\nu$$

где ΔE — энергия кванта, Дж; ν — частота излучения, с^{-1} ; h — постоянная Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с). Кванты энергии электромагнитного излучения назвали **фотонами**.

Идеи Планка легли в основу **постулатов Бора** (теории Бора):

- электроны движутся по стационарным круговым орбитам (рис. 8.2), не излучая и не поглощая энергии
- переход с одной орбиты на другую сопровождается излучением или поглощением кванта энергии с частотой ν , при этом выполняется следующее соотношение:

$$\nu = \Delta E/h$$

где ΔE — разность энергий начального и конечного состояний электрона, h — постоянная Планка.

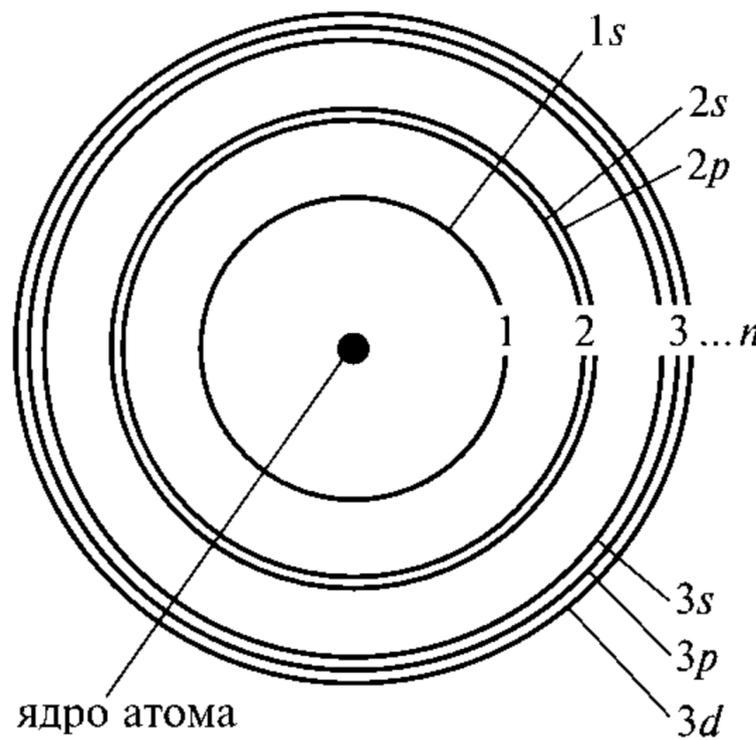


Рис. 8.2. Модель атома, предложенная Бором

Движение электрона в атоме, как и вращение Луны вокруг Земли, характеризуется моментом количества движения, или **орбитальным моментом l** :

$$l = mvr$$

где m — масса, v — скорость, r — радиус орбиты. Однако орбитальный момент нашего небесного спутника может изменяться произвольным образом, а орбитальный момент электрона, согласно теории Бора, может принимать только определенные значения:

$$mvr = nh/2\pi$$

где n — целое число (1, 2, 3, ...). Именно это дополнительное условие выделяет стационарные орбиты из бесконечного числа всех возможных орбит. Постоянная Планка h входит в выражение для энергии кванта света ($h\nu$), поэтому предложенный Бором подход назвали **квантованием**.

Зная массу электрона m , его заряд e и постоянную Планка h , можно выразить радиус орбиты электрона r , его скорость v и полную энергию E_n на этой орбите. Например, для атома водорода:

$$r_n = h^2 n^2 / 4\pi^2 m e^2$$

$$v_n = e^2 2\pi / h n$$

$$E_n = -m e^4 2\pi^2 / h^2 n^2$$

Стационарные орбиты и соответствующие им уровни энергии получили номера: $n = 1, 2, 3$ и т. д. Для электронов в атоме невозможны никакие другие (промежуточные) значения энергии, кроме набора квантованных таким образом значений энергии E_n . При переходе с уровня энергии k на уровень n электрон излучает энергию

$$\Delta E = E_k - E_n$$

с частотой

$$\nu = \Delta E/h$$

Частоты излучения атома водорода, рассчитанные на основе постулатов Бора, полностью совпали с экспериментальным спектром. Кроме того, Бор вычислил радиус атома водорода, который также совпал с измеренным. Теория Бора впервые показала, что спектральные характеристики атома количественно (математически) связаны с его внутренним строением (через постоянную Планка h).

Предположение о квантовании энергии позволило объяснить происхождение **линейчатых атомных спектров**, состоящих из набора линий, объединенных в серии (рис. 8.3). Еще в 1885 г. швейцарский физик и математик Бальмер¹ установил, что длины волн, соответствующие определенным линиям в спектре атомов водорода, можно представить как ряд целых чисел. Предложенное им уравнение, позднее модифицированное шведским физиком Ридбергом² и названное в честь последнего, имеет вид:

$$1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

где λ — длина волны, см; R — постоянная Ридберга для атома водорода; $R = 1,097373 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, n_1 и n_2 — целые числа, причем $n_1 < n_2$. Теория Бора предложила квантовомеханическое объяснение уравнению Ридберга.



Рис. 8.3. Линейчатый спектр атомарного водорода. Серия линий Бальмера

¹ БАЛЬМЕР Иоганн Якоб (1825–1898) — швейцарский математик и физик; впервые обнаружил (1885) спектральную серию водорода, названную позже в его честь.

² РИДБЕРГ Юханнес Роберт (1854–1919) — шведский физик. Известен работами по атомной физике и систематике атомных спектров; ввел (1890) физическую постоянную, названную его именем; предложил формулу для определения частоты любой спектральной линии.

Дискретность энергии электрона — главный постулат квантовой механики. Согласно этому принципу, электроны в атоме могут иметь лишь строго определенные значения энергии. Электронам разрешен переход с одного уровня энергии на другой, а промежуточные состояния запрещены.

В классической механике рассматривается два вида движения:

- **движение тела** с локализацией перемещающегося объекта в каждой точке траектории в определенный момент времени
- **движение волны**, делокализованной в пространстве среды.

Для микрообъектов такое разграничение невозможно, они проявляют *корпускулярно-волновой дуализм*.

Корпускулярно-волновой дуализм элементарных частиц проявляется в том, что они одновременно обладают массой, размерами и зарядом, а также свойствами, характерными для волн, например элементарные частицы способны к дифракции. В зависимости от того, какие свойства материи изучаются, элементарные частицы проявляют либо одну, либо другую природу.

Впервые идею корпускулярно-волнового дуализма высказал Эйнштейн. Он предложил рассматривать фотоны как движущиеся со скоростью света частицы, которые имеют нулевую массу покоя. Энергия фотона:

$$E = mc^2 = h\nu = hc/\lambda$$

где m — масса фотона, c — скорость света в вакууме, h — постоянная Планка, ν — частота излучения, λ — длина волны.

В 1924 г. французский физик де Бройль¹ предположил, что корпускулярно-волновыми свойствами обладает не только фотон, но и любая другая частица, движущаяся со скоростью v . Он вывел уравнение, связывающее скорость движения частицы с длиной волны производимого ею электромагнитного излучения (**уравнение де Бройля**):

$$\lambda = h/mv$$

где m — масса частицы, v — ее скорость, h — постоянная Планка; величина λ получила название **длины волны де Бройля**.

Для объектов большой массы волновые свойства не удается обнаружить. Однако для элементарных частиц длина волны де Бройля вполне поддается измерению. Вскоре гипотеза де Бройля была подтверждена экспериментально: в 1927 г. американские физики Дэвиссон² и Джермер³ и независимо от них английский физик Томсон⁴ обнаружили явление дифракции электронов на кристалле никеля.

¹ Де БРОЙЛЬ Луи (1892–1987) — французский физик, один из основателей квантовой механики; лауреат Нобелевской премии по физике (1929).

² ДЭВИССОН Клинтон Джозеф (1881–1958) — американский физик, лауреат Нобелевской премии по физике (1937).

³ ДЖЕРМЕР Лестер Хэлберт (1896–1971) — американский физик. Совместно с Клинтоном Дэвиссоном экспериментально подтвердил гипотезу де Бройля о корпускулярно-волновой природе элементарных частиц.

⁴ ТОМСОН Джордж Паджет (1892–1975) — английский физик, лауреат Нобелевской премии по физике (1937).

Как уже упоминалось, в 1927 г. немецкий физик-теоретик Гейзенберг сформулировал **принцип неопределенности**, согласно которому для элементарной частицы массой m невозможно одновременно точно определить ее положение в пространстве (координату x) и импульс $p = mv$:

$$\Delta p_x \Delta x \geq h/2\pi$$

где Δp_x — неопределенность (ошибка в определении) импульса микрообъекта по координате x ; Δx — неопределенность (ошибка в определении) положения микрообъекта по этой координате. Иначе говоря, чем точнее определена скорость частицы, тем меньше точность определения ее местоположения, и наоборот. Для элементарной частицы неприемлемо само понятие траектории движения, которое связано с конкретными координатами и импульсом частицы. Можно говорить только о *вероятности* обнаружить частицу в некоторой области пространства. Из-за этого произошел переход от «орбит» электронов, введенных Бором, к **орбиталям** — области пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электронов.

Вопросы

8.7. Что такое квант?

8.8. Бор вспоминал: «...ранней весной 1913 года мне пришло в голову, что ключом к решению проблемы атомной устойчивости являются изумительно простые законы, определяющие оптический спектр элементов». Покажите, как именно постулаты Бора объясняют происхождение оптических спектров элементов.

8.9. Какие эксперименты подтверждают (а) корпускулярную и (б) волновую природу электрона?

8.10. Для расчета длины волны де Бройля, которая отвечает движущемуся физическому телу, необходимо знать массу тела и его скорость. Установите целесообразность учета волновых свойств (а) летящей пули (масса 9,6 г, скорость 865 м/с), (б) бегуна-спринтера (масса тела 60 кг, скорость 10 км/ч), (в) нейтрона (масса $2 \cdot 10^{-24}$ г, скорость 500 м/с).

8.11. Связан ли принцип неопределенности Гейзенберга с погрешностью измерительных приборов?

8.3. Уравнение Шрёдингера для атома водорода

В 1926 г. Шрёдингер описал движение элементарных частиц **волновым уравнением**. Решение волнового уравнения Шрёдингера оказалось наиболее удобным методом описания электронного строения атома. Шрёдингер объединил математические выражения для колебательных процессов

и уравнение де Бройля и получил линейное однородное дифференциальное уравнение

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

где ψ — **волновая функция** (аналог амплитуды волны в классической механике), которая характеризует движение электрона в пространстве как волновое возмущение; x, y, z — координаты, m — масса покоя электрона, h — постоянная Планка, E — полная энергия электрона, E_p — потенциальная энергия электрона (в атоме всегда $E_p < 0$).

С помощью оператора Лапласа¹

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

уравнение Шрёдингера можно записать в более компактном виде (в операторной форме):

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \psi = 0$$

Волновая функция характеризует вероятность нахождения электрона в атоме. Вероятность W нахождения электрона в элементарном объеме $dV = dx dy dz$ равна

$$W = |\psi|^2 dV$$

Величина $|\psi|^2$ называется **плотностью вероятности**. В общем случае плотность вероятности определяется произведением

$$\psi \psi^* = |\psi|^2$$

где ψ^* — комплексно сопряженная функция.

Физический смысл волновой функции ψ определяет ее математические свойства: функция ψ должна быть конечна, непрерывна и однозначна. Вероятность (точнее, достоверность) пребывания электрона в атоме выражает соотношение:

$$W = \int |\psi|^2 dV = 1$$

Волновая функция принимает нулевое значение в тех точках пространства, где электрон отсутствует, например в центре атома (в ядре) и на бесконечно большом расстоянии от ядра.

Таким образом, при решении уравнения Шрёдингера находят соответствующие волновые функции, определяют зависимость каждой волновой

¹ ЛАПЛАС Пьер-Симон (1749–1827) — выдающийся французский математик. Один из создателей теории вероятностей. Известен также работами в области небесной механики и дифференциальных уравнений.

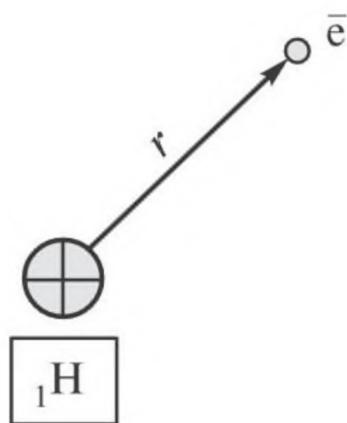


Рис. 8.4. Положение электрона в электростатическом поле ядра атома водорода

функции от координат и полную энергию системы. Результат — некоторый набор разрешенных значений энергии электрона в рассматриваемой системе.

В случае одноэлектронной системы (**водородоподобный атом**; рис. 8.4) выражение для потенциальной энергии электрона имеет вид:

$$E_p = -e^2/r$$

где e — заряд электрона, r — расстояние от электрона до ядра. В этом случае уравнение Шрёдингера имеет точное решение.

Для решения волнового уравнения надо разделить переменные. Для этого заменяют декартовы координаты x, y, z на сферические r, θ, φ (рис. 8.5). Тогда волновую функцию можно представить в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi(x, y, z) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Функцию $R(r)$ называют **радиальной составляющей** волновой функции, $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ — **угловыми составляющими**. С целью решения волнового уравнения были введены несколько особых целых чисел, названных **квантовыми числами**: **главное n** , **орбитальное l** и **магнитное (магнитное орбитальное) m_l** . Функция $R(r)$ зависит от значений n и l , функция $\Theta(\theta)$ — от l и m_l , функция $\Phi(\varphi)$ — от m_l .

Геометрический образ одноэлектронной волновой функции — это контуры области пространства вокруг ядра атома, в которой высока вероятность обнаружения электрона (обычно выбирают вероятность 90–95%),

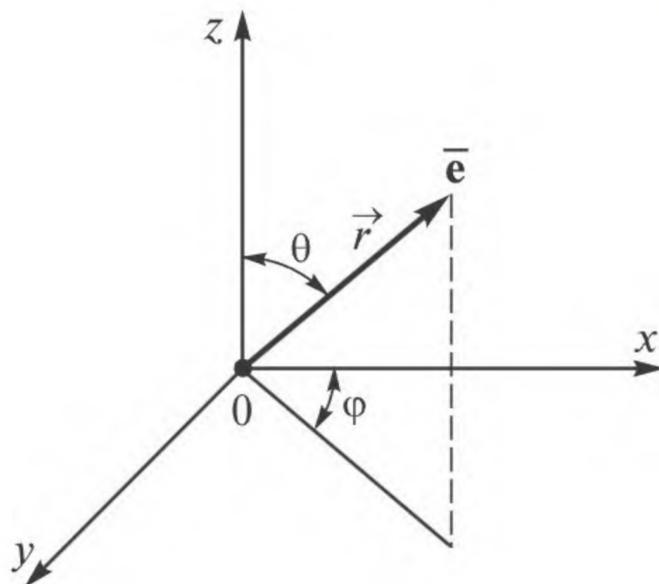


Рис. 8.5. Переход от декартовой системы координат электрона в атоме к сферическим координатам

т. е. это и есть **атомная орбиталь** (*от лат. orbita* — путь, колея). Но орбиталь здесь не совпадает по смыслу с траекторией электрона в планетарной модели атома Бора.

Квантовые числа, введенные при решении волнового уравнения, служат для описания состояний квантовохимической системы. Каждая атомная орбиталь характеризуется набором из трех квантовых чисел: главного n , орбитального l и магнитного m_l .

Главное квантовое число n характеризует энергию атомной орбитали и может принимать любые положительные целочисленные значения. Чем больше n , тем выше энергия и больше размер орбитали; энергия электрона, не связанного с ядром ($n = \infty$), принята за нуль.

При решении уравнения Шрёдингера для атома водорода получают выражение для энергии электрона:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{1312,1}{n^2} \text{ (кДж/моль)}$$

Таким образом, каждому значению главного квантового числа отвечает определенная энергия электрона. Совокупность состояний электрона в атоме с одним и тем же значением n называют **энергетическим уровнем** (рис. 8.6). Уровни энергии с иногда обозначают буквами $K, L, M, N...$ (что соответствует $n = 1, 2, 3, 4...$).

Орбитальное квантовое число l определяет форму (геометрию) орбитали. Оно характеризует **энергетический подуровень** — совокупность энергетических состояний электрона в атоме с одними и теми же значениями квантовых чисел n и l . Подуровни обозначают буквами $s, p, d, ...$ Первый энергетический уровень ($n = 1$) имеет один подуровень, второй ($n = 2$) — два подуровня, третий ($n = 3$) — три подуровня и т. д.

Для каждого значения n разрешены целочисленные значения l в интервале от 0 до $(n - 1)$. Значения $l = 0, 1, 2, 3...$ соответствуют энергетическим

E	$E = 0$	$n = \infty$
	$E_4 = -82,0$	$n = 4$
	$E_3 = -145,8$	$n = 3$
	$E_2 = -328$	$n = 2$
	$E_1 = -1312,1$	$n = 1$

Рис. 8.6. Схема энергетических уровней атома водорода (энергия в кДж/моль)

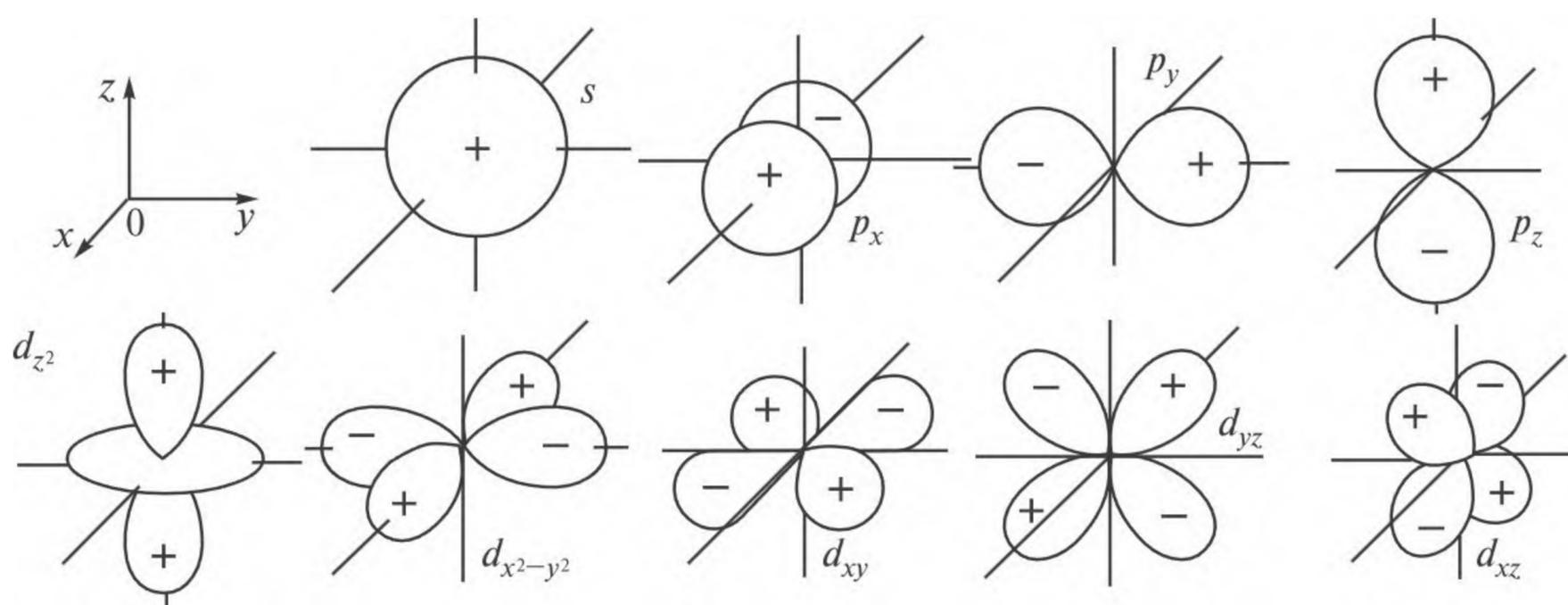


Рис. 8.7. Форма (геометрия) орбиталей

подуровням s , p , d , f , ... Форма s -орбиталей сферическая, p -орбитали напоминают гантели, d - и f -орбитали имеют более сложную форму (рис. 8.7).

Магнитное квантовое число m_l указывает на ориентацию атомных орбиталей в пространстве. Для каждого l магнитное квантовое число m_l может принимать целочисленные значения от $-l$ до l (всего орбиталей с разными m_l насчитывается $2l + 1$). Например, p -орбитали ($l = 1$) могут быть ориентированы тремя способами ($m_l = -1, 0, 1$). Атомные орбитали первых 10 энергетических подуровней приведены в табл. 8.2.

Электрон, занимающий определенную орбиталь, характеризуется тремя квантовыми числами n , l , m_l , которые описывают эту орбиталь, а также четвертым квантовым числом — спиновым (m_s), которые характеризует спин электрона (*от англ. spin* — вращение) — собственный магнитный момент количества движения элементарной частицы. Спин не связан с каким-ли-

Таблица 8.2

Типы атомных орбиталей (АО)

n	l	m_l	АО	Число АО = n^2	
1	0	0	1s	1	} 4
2	0	0	2s	1	
2	1	-1, 0, 1	1p	3	
3	0	0	3s	1	} 9
3	1	-1, 0, 1	3p	3	
3	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	5	
4	0	0	4s	1	} 16
4	1	-1, 0, 1	4p	3	
4	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d	5	
4	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	7	
и т. д.					

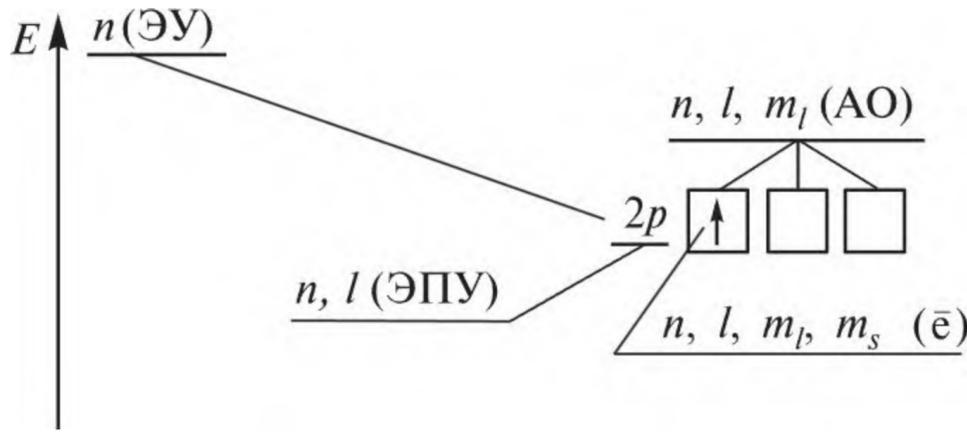


Рис. 8.8. Схема атомных орбиталей с электронами

бо перемещением частицы; он имеет достаточно сложную квантовую природу. Спиновое квантовое число m_s может принимать значения $+1/2$ и $-1/2$.

Орбитали обычно изображают (рис. 8.8) ячейками (\square), а электроны — стрелками (\uparrow при $m_s = +1/2$ и \downarrow при $m_s = -1/2$).

- Главное квантовое число характеризует энергетический уровень (ЭУ).
- Главное и орбитальное квантовые числа вместе характеризуют энергетический подуровень (ЭПУ).
- Главное, орбитальное и магнитное квантовые числа описывают атомную орбиталь (АО).
- Четыре квантовых числа полностью описывают электрон.

Заряд электрона распределен (размазан) на атомной орбитали, поэтому орбиталь часто называют **электронным облаком**, а пространственное распределение заряда электрона — **электронной плотностью**. Вероятность нахождения электрона в элементарном объеме dV равна $|\psi|^2 dV$, и можно рассчитать функцию радиального распределения электронной плотности. Примем за элементарный объем dV объем шарового слоя толщиной dr на расстоянии r от ядра атома:

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

Запишем функцию радиального распределения вероятности нахождения электрона (электронной плотности) в атоме:

$$W_r = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr$$

Эта функция характеризует вероятность обнаружения электрона в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от ядра атома (рис. 8.9).

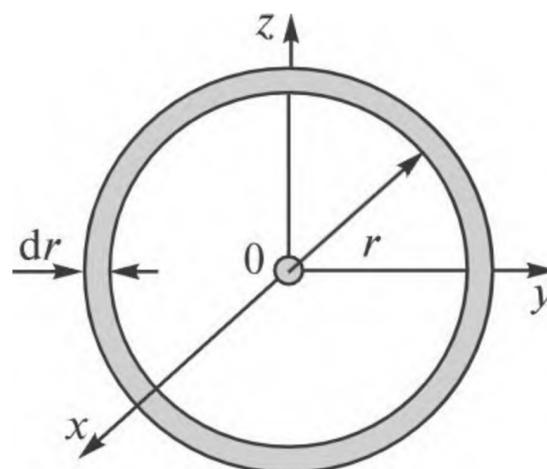


Рис. 8.9. Сферический слой толщиной dr на расстоянии r от ядра атома

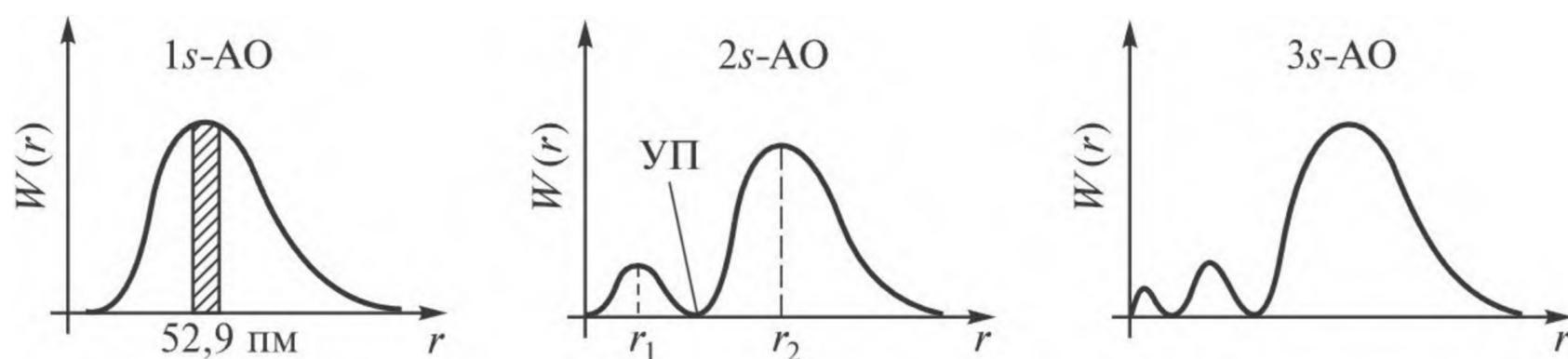


Рис. 8.10. Примеры функций радиального распределения электронной плотности (УП — узловая поверхность)

Для $1s$ -орбитали атома водорода вероятность обнаружения электрона максимальна в слое на расстоянии $52,9$ нм от ядра. По мере удаления от ядра вероятность обнаружения электрона приближается к нулю. В случае $2s$ -орбитали на графике функции W_r появляются два максимума, а также **узловая точка** (соответствующая узловой поверхности), в которой вероятность обнаружения электрона равна нулю. Для орбитали с квантовыми числами n и l число «узлов» на графике функции радиального распределения вероятности (рис. 8.10) равно разности $(n - l - 1)$.

Энергия атомных орбиталей возрастает с увеличением главного квантового числа. Поэтому в основном (наиболее устойчивом) состоянии единственный электрон атома водорода находится на самой низкой по энергии $1s$ -орбитали. Получив порцию энергии, атом водорода может перейти в возбужденное состояние (число возбужденных состояний неограниченно); при этом электрон переходит на орбиталь с более высокой энергией. При переходе атома из одного состояния в другое затрачивается квант $h\nu$ — энергия, равная разности энергий конечного и начального состояний.

Результаты, полученные при решении уравнения Шрёдингера для атома водорода, хорошо согласуются с экспериментальными данными, в частности, позволяют полностью интерпретировать его атомный спектр.

Вопросы

8.12. Что такое атомная орбиталь?

8.13. Какие квантовые числа определяют $1s$ -АО: а) ее энергию, б) геометрическую форму, в) размеры?

8.14. Какое квантовое число определяет ориентацию орбитали в пространстве?

8.15. Сколько атомных орбиталей указанного типа имеется в атоме водорода: $1s$, $2s$, $4d$, $5p$?

8.16. Среди указанных наборов квантовых чисел укажите тот, который корректно описывает атомную орбиталь:

n	l	m_l
3	0	0
2	2	-1
2	1	2

8.17. Определите энергию фотона, который может вызвать переход электрона в атоме водорода с $1s$ -АО на $2s$ -АО.

8.18. Какому из указанных переходов соответствует фотон с наименьшей энергией: а) $1s \rightarrow 2p$, б) $2p \rightarrow 3s$, в) $1s \rightarrow 4d$, г) $4p \rightarrow 5s$?

8.19. Каков физический смысл различий атомных орбиталей со следующими наборами квантовых чисел: а) $n = 4, l = 1, m_l = 1$; б) $n = 5, l = 1, m_l = -1$?

8.4. Многоэлектронные атомы

Точное решение уравнения Шрёдингера удастся найти лишь в редких случаях, например для атома водорода и одноэлектронных ионов, таких как $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}$. Атом следующего за водородом элемента гелия состоит из ядра и двух электронов; каждый электрон притягивается к ядру и отталкивается от другого электрона (рис. 8.11).

Потенциальные энергии притяжения электронов к ядру:

$$E'_p = -\frac{2e^2}{r_1}; \quad E''_p = -\frac{2e^2}{r_2}$$

Потенциальная энергия взаимного отталкивания двух электронов:

$$E'''_p = +\frac{e^2}{r_{12}}$$

Если использовать при рассмотрении атома гелия такой же подход, как для атома водорода (так называемую «водородоподобную модель»), а вол-

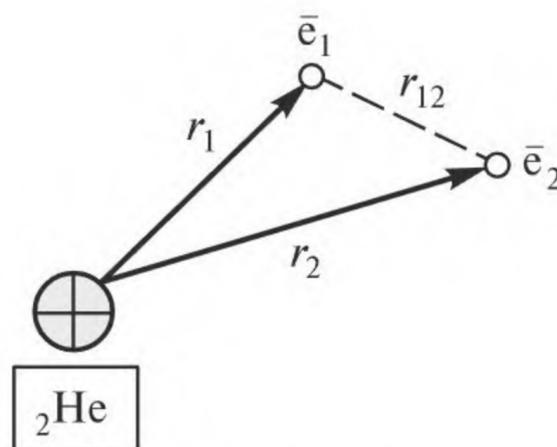


Рис. 8.11. Два электрона в электростатическом поле ядра атома гелия

новые функции каждого из электронов считать неотличимыми друг от друга, уравнение Шрёдингера принимает следующий вид:

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \Sigma E_p^i) \psi = 0$$

где $\Sigma E_p^i = E_p' + E_p'' + E_p'''$. Это волновое уравнение не имеет точного решения. Поэтому разработаны приближенные методы расчета. Например, для учета взаимодействия между электронами друг с другом введено понятие **эффективного заряда ядра (одноэлектронное приближение)**; при этом считается, что на электрон внешнего энергетического уровня действует заряд, меньший истинного заряда ядра, поскольку происходит **экранирование заряда ядра** остальными электронами. В этом приближении многоэлектронный атом можно рассматривать как водородоподобный, т. е. состоящий из одного электрона и ядра с определенным эффективным зарядом. Используя это и другие приближения, путем решения волнового уравнения удалось сделать расчеты электронного строения (распределения электронной плотности) атомов всех известных элементов. Расчеты показывают, что в многоэлектронных атомах орбитали мало отличаются от орбиталей атома водорода (говорят, что они «водородоподобны»). Главное отличие многоэлектронных атомов — некоторая «сжатость» их орбиталей, что обусловлено большим, чем у водорода, зарядом ядра. Кроме того, было установлено, что в многоэлектронных атомах каждый энергетический уровень расщеплен на подуровни различной энергии. Таким образом, энергия электрона в многоэлектронном атоме зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l . В ряду s -, p -, d -, f -орбиталей энергия увеличивается (рис. 8.12). Для высоких энергетических уровней различия в энергиях подуровней достаточно велики, так что энергия орбиталей одного ЭУ может оказаться выше, чем у орбиталей следующего ЭУ, например

$$6s < 5d \approx 4f < 6p$$

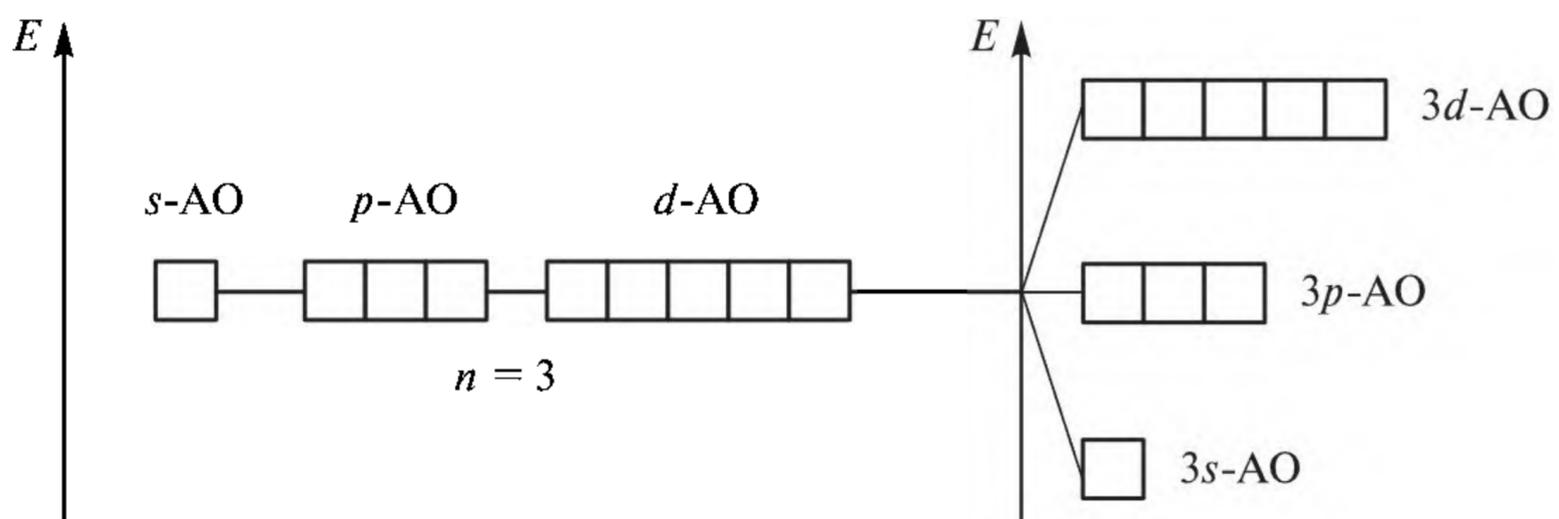


Рис. 8.12. Расщепление энергетического уровня на подуровни в многоэлектронных атомах

По мере увеличения заряда ядра зависимость энергии орбитали от заряда ядра усложняется (рис. 8.13):

- энергия всех орбиталей уменьшается
- в пределах одного энергетического уровня разность энергий s - и p -подуровней возрастает
- при заполнении d - и f -орбиталей их энергия изменяется немонотонно.

Порядок заселения атомных орбиталей в многоэлектронном атоме в основном (т. е. наиболее энергетически выгодном) состоянии определяется несколькими *принципами и правилами*.

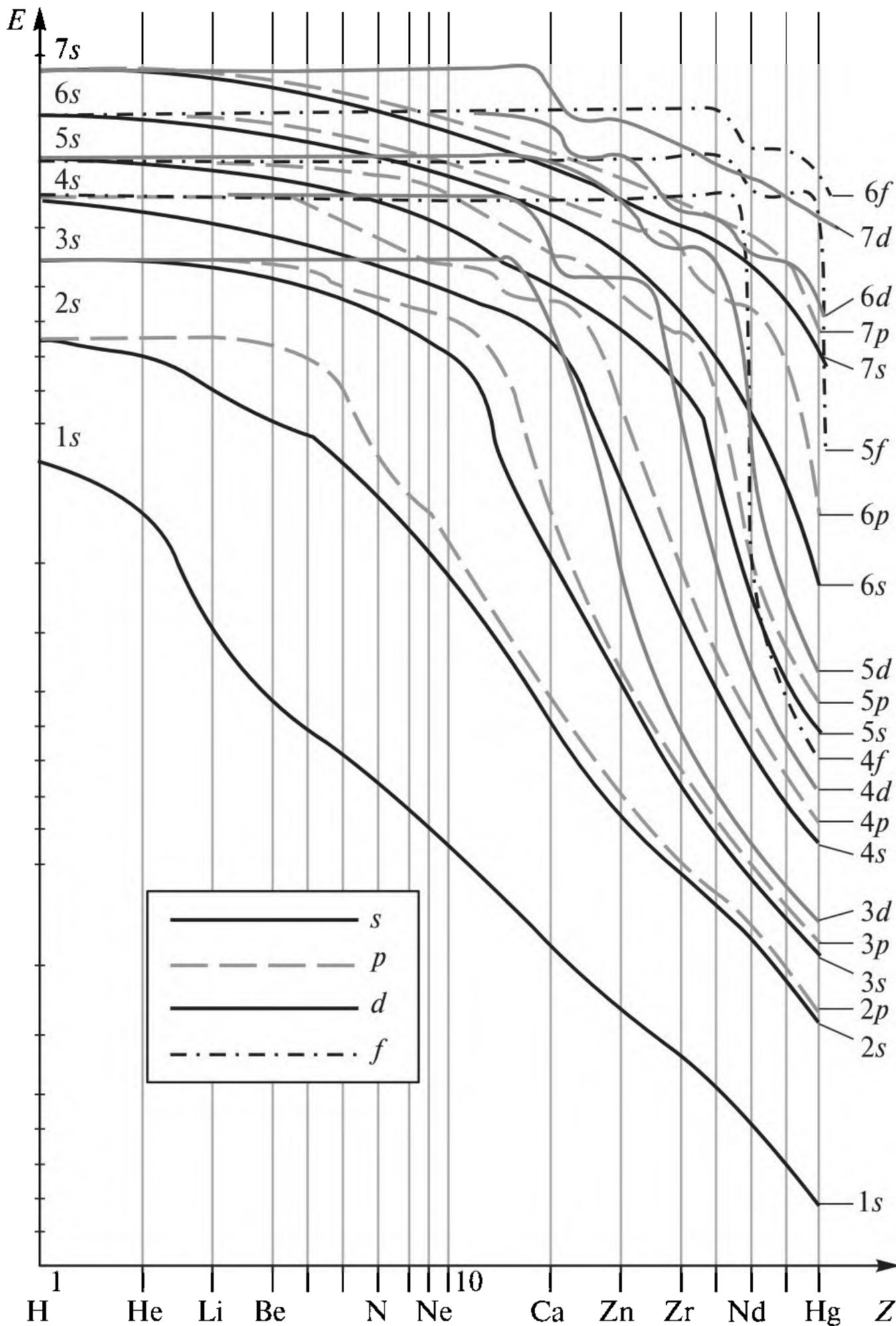


Рис. 8.13. Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра

Согласно **принципу минимума энергии**, электроны занимают в первую очередь атомные орбитали с наименьшей энергией. Для всех элементов энергия подуровней увеличивается в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < \\ < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d \dots$$

Так, атом водорода имеет один электрон, который в основном состоянии занимает $1s$ -АО, самую низкую по энергии. В атоме калия последний (19-й) электрон может заселить либо $3d$ -, либо $4s$ -орбиталь. В соответствии с принципом минимума энергии электрон занимает $4s$ -орбиталь, что подтверждается экспериментально. Следует обратить внимание на энергии высших подуровней, $4f \approx 5d$ и $5f \approx 6d$. Дело в том, что у одних элементов более низкую энергию имеет $4f$ -подуровень, а у других — $5d$ -подуровень; то же самое наблюдается для $5f$ - и $6d$ -подуровней.

Принцип Паули¹ ограничивает число электронов, которые могут находиться на одной орбитали. Согласно принципу Паули, который часто называют **принципом запрета**, на любой орбитали может находиться не более двух электронов, да то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (с разным знаком спинового числа). Другими словами, в атоме не должно быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами n, l, m_l, m_s . Например, в атоме лития три электрона. Атомная $1s$ -орбиталь с самой низкой энергией может быть заселена только двумя электронами, причем у этих электронов должны быть разные спины. Третий электрон в атоме лития должен занимать орбиталь с более высокой энергией $2s$ -АО.

Правило Хунда (Гунда)² определяет порядок заселения электронами орбиталей, имеющих одинаковую энергию. Это правило было выведено немецким физиком-теоретиком Ф. Хундом в 1927 г. на основе анализа атомных спектров. Согласно правилу Хунда, сначала все орбитали одного ЭПУ заселяются наполовину — электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после этого может происходить окончательное заселение орбиталей электронами с антипараллельными (противоположными) спинами и на орбиталях появляются пары электронов. В результате возникает состояние с максимальным суммарным спином, когда сумма абсолютных значений спиновых квантовых чисел максимальна. Поэтому правило Хунда называют также **правилом максимальной мультиплетности**³. Например, на $2p$ -подуровне атома азота находятся три электрона. Согласно правилу Хунда, они должны

¹ ПАУЛИ Вольфганг (1900–1958) — швейцарский физик-теоретик, один из основателей квантовой механики. Ввел понятие «спин» и сформулировал один из важных принципов современной теоретической физики (принцип Паули), выдвинул гипотезу о существовании нейтрино. Лауреат Нобелевской премии по физике (1945).

² ХУНД Фридрих (1896–1974) — немецкий физик. Известен работами по квантовой механике, спектроскопии, магнетизму.

³ Мультиплетность — число возможных ориентаций в пространстве полного спина атома или молекулы.

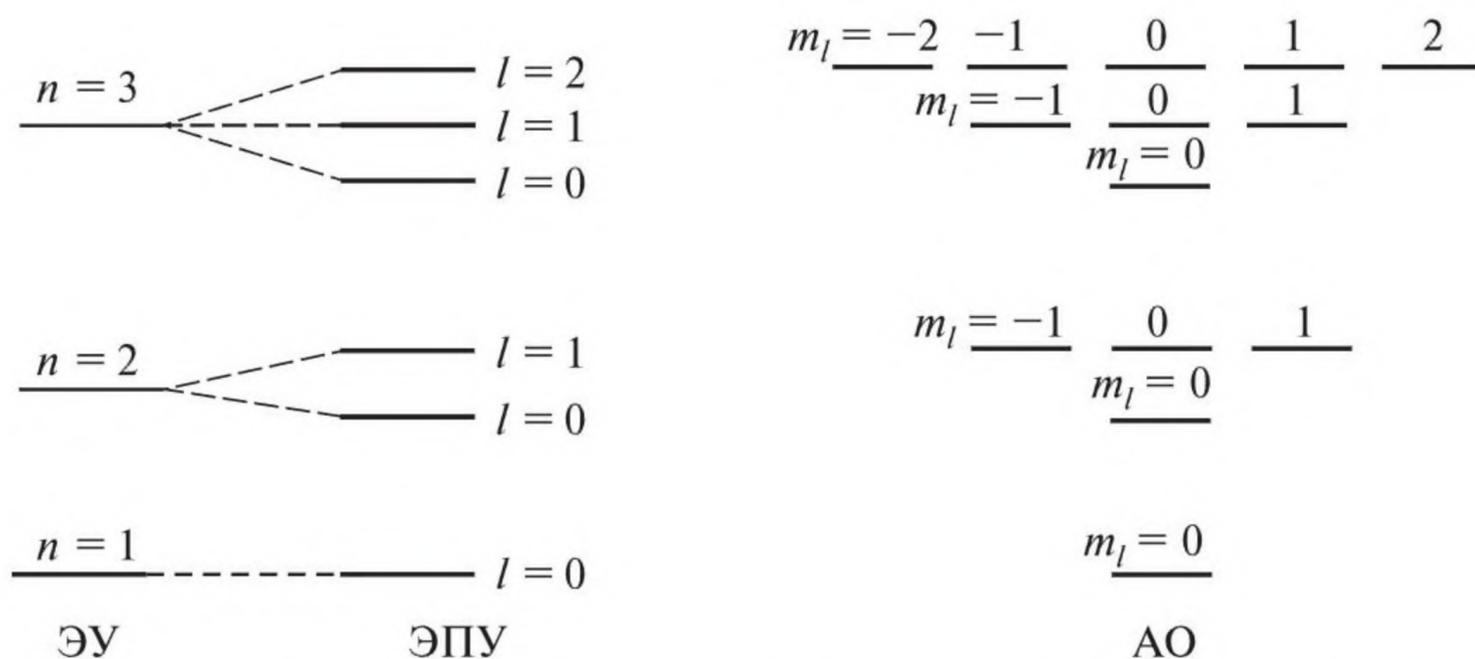


Рис. 8.14. Энергетические уровни и подуровни в многоэлектронном атоме

располагаться по одному на каждой из трех $2p$ -орбиталей; при этом все три электрона должны иметь параллельные спины.

Правило Хунда может и не соблюдаться, например, для атомов в составе молекул или кристаллов.

Схема орбиталей в порядке возрастания их энергии называется **энергетической диаграммой атома**. Она отражает взаимное расположение энергетических уровней и подуровней (рис. 8.14).

Электрон может занять любую свободную орбиталь, но, согласно принципу минимума энергии, в основном состоянии всегда предпочитает ту орбиталь, энергия которой ниже. Принцип Паули ограничивает число электронов на каждой орбитали. Поэтому в одной ячейке (на одной атомной орбитали) может быть не более двух электронов. На каждом s -подуровне (одна орбиталь) могут находиться два электрона, на каждом p -подуровне (три орбитали) — шесть электронов, на каждом d -подуровне (пять орбиталей) — 10 электронов. Орбитали с одинаковой энергией заселяются электронами в соответствии с правилом Хунда. Таким образом, с учетом принципа минимума энергии, принципа Паули и правила Хунда можно определить порядок заселения электронами орбиталей любого элемента и построить его **полную электронную конфигурацию** (рис. 8.15).

Электронная конфигурация (формула) атома (или иона) — это распределение электронов по его орбиталям в основном (невозбужденном) состоянии. Число электронов на орбиталях одного подуровня обозначают верхним индексом справа от соответствующей буквы, например $3d^5$, что означает пять электронов на $3d$ -подуровне. Для краткости орбитали, полностью заселенные электронами, иногда заменяют символом благородного газа в квадратных скобках, который имеет соответствующую электронную формулу:

$$1s^2 = [\text{He}]$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}] \text{ и т. д.}$$

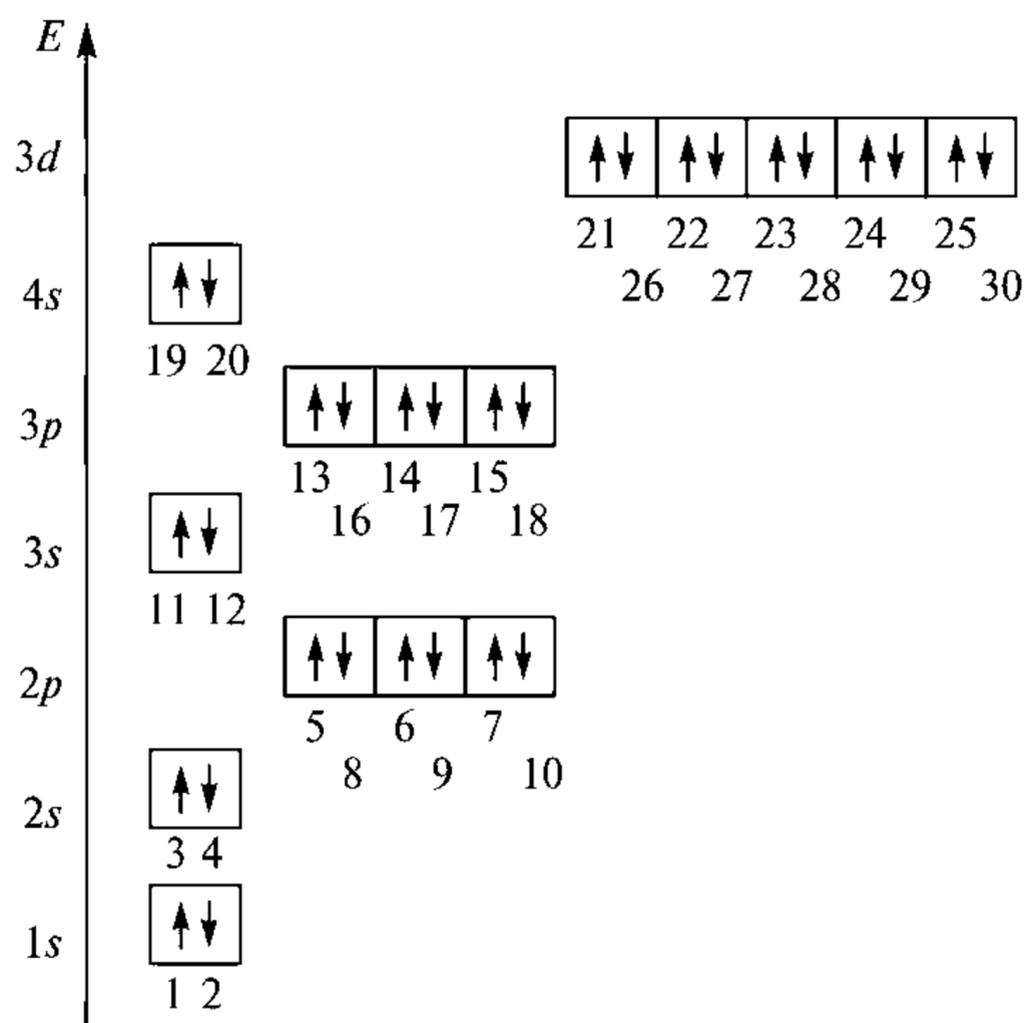


Рис. 8.15. Последовательность заселения орбиталей электронами многоэлектронного атома

После символа благородного газа (в квадратных скобках) указывают валентные электроны, принимающие участие в образовании химических связей. Например, электронная формула атома хлора может быть записана двумя способами:

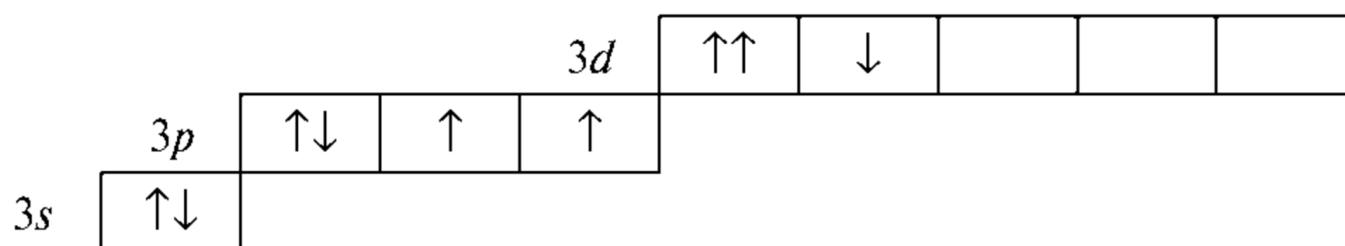


В больших периодах (начиная с четвертого) электронные конфигурации атомов более сложные, например первый $4f$ -электрон появляется не в атоме лантана, а в атоме следующего за ним церия, и последовательное заполнение $4f$ -подуровня прерывается в атоме гадолиния, содержащего $5d$ -электрон.

Вопросы

8.20. Почему в атоме водорода $3s$ - и $3p$ -орбитали имеют одинаковую энергию, а в атоме хлора энергия этих орбиталей различна?

8.21. Укажите правила и принципы, которые были нарушены при составлении следующей энергетической диаграммы атома в основном состоянии:



Изобразите правильную диаграмму. Определите порядковый номер элемента. Укажите значения квантовых чисел для последнего (по порядку заселения) электрона.

8.22. Сколько энергетических уровней, заселенных электронами, у атомов элементов с порядковыми номерами: а) от 1 до 2; б) от 3 до 10; в) от 11 до 18; г) от 19 до 20?

8.23. Определите число энергетических уровней, содержащих хотя бы один электрон, и общее число электронов на каждом уровне, для следующих элементов: а) углерод; б) магний; в) кислород; г) алюминий.

8.24. Составьте электронные формулы и постройте энергетические диаграммы для атомов следующих элементов: а) натрий; б) фосфор; в) аргон; г) хлор.

8.25. Составьте электронные конфигурации атомов: а) ${}_{75}\text{Re}$; б) ${}_{80}\text{Sn}$; в) ${}_{53}\text{I}$; г) ${}_{64}\text{Gd}$. Определите число валентных и неспаренных электронов в этих атомах.

8.26. Объясните электронное строение атомов хрома и палладия, имеющих электронные формулы $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ и $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$ соответственно.

8.27. Охарактеризуйте полным набором квантовых чисел все d -электроны (электроны на d -орбиталях) атома железа в основном состоянии.

8.28. Определите, какой из следующих наборов квантовых чисел корректно описывает атомную орбиталь:

n	l	m_l
1	1	0
2	1	0
2	0	1

Приведите пример элемента, в атоме которого на этой орбитали находится один электрон. Напишите полную электронную конфигурацию такого атома.

8.29. Какими особенностями строения электронной оболочки атома гелия объясняется его химически инертность?

8.30. Расположите в порядке увеличения энергии $2s$ -электронов атомы следующих элементов: гелий, кислород, натрий, хлор.

8.5. Основные характеристики атома

От строения атома зависят его радиус, электроотрицательность и другие характеристики, а также оптические, электрические, магнитные и химические свойства атомов, молекул и ионов, свойства кристаллов.

Электрон обладает собственным **магнитным моментом**, который направлен параллельно или противоположно (антипараллельно) прило-

женному магнитному полю. Два электрона, занимающие одну орбиталь, имеют противоположно направленные спины (согласно принципу Паули), поэтому их магнитные моменты «гасят» друг друга. Про такие электроны говорят, что они **спарены**. Суммарный магнитный момент спаренных электронов равен нулю — они не взаимодействуют с магнитным полем.

Атомы (или ионы), которые содержат только спаренные электроны, выталкиваются из магнитного поля. Такие атомы называют **диамагнитными** (например, атомы гелия, бериллия, цинка).

Парамагнитные атомы (ионы), имеющие один или несколько неспаренных электронов, втягиваются в магнитное поле. Парамагнетизм характерен, например, для атомов натрия, фтора, кислорода, азота.

Магнитный момент атома (при учете только спиновой составляющей) в магнетонах Бора (μ_B) равен

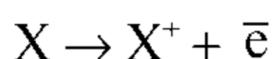
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

где n — число неспаренных электронов.

Таким образом, магнитный момент атома, характеризующий интенсивность взаимодействия атома с магнитным полем, связан с числом неспаренных электронов. Поэтому магнитные свойства атомов (и других частиц) используют для характеристики их электронного строения.

Электронная структура атомов различных элементов определяет основные энергетические характеристики — *энергию ионизации и сродство к электрону*.

Энергия (потенциал) ионизации атома E_i — это минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома на бесконечное расстояние:



Энергия ионизации определена всех элементов Периодической системы. Энергию (потенциал) ионизации измеряют в кДж/моль (т. е. на 1 моль вещества) либо в электрон-вольтах¹ (в эВ, т. е. на один электрон). Например, энергия ионизации атома водорода соответствует переходу электрона с $1s$ -подуровня ($-1312,1$ кДж/моль) на подуровень с нулевой энергией (т. е. удалению электрона на бесконечное расстояние от ядра атома) и равна $+1312,1$ кДж/моль.

При увеличении порядкового номера элементов в изменении первых потенциалов ионизации атомов (соответствующих удалению одного электрона) наблюдается периодичность (рис. 8.16): по периоду слева направо энергия ионизации увеличивается, а в группах — уменьшается. Самые низкие первые потенциалы ионизации имеют щелочные металлы, самые высокие — благородные газы.

¹ Один электрон-вольт соответствует изменению энергии частицы с единичным электрическим зарядом (электрона или протона) при прохождении ею разности потенциалов $\Delta\varphi = 1$ В; $1 \text{ эВ} = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж.

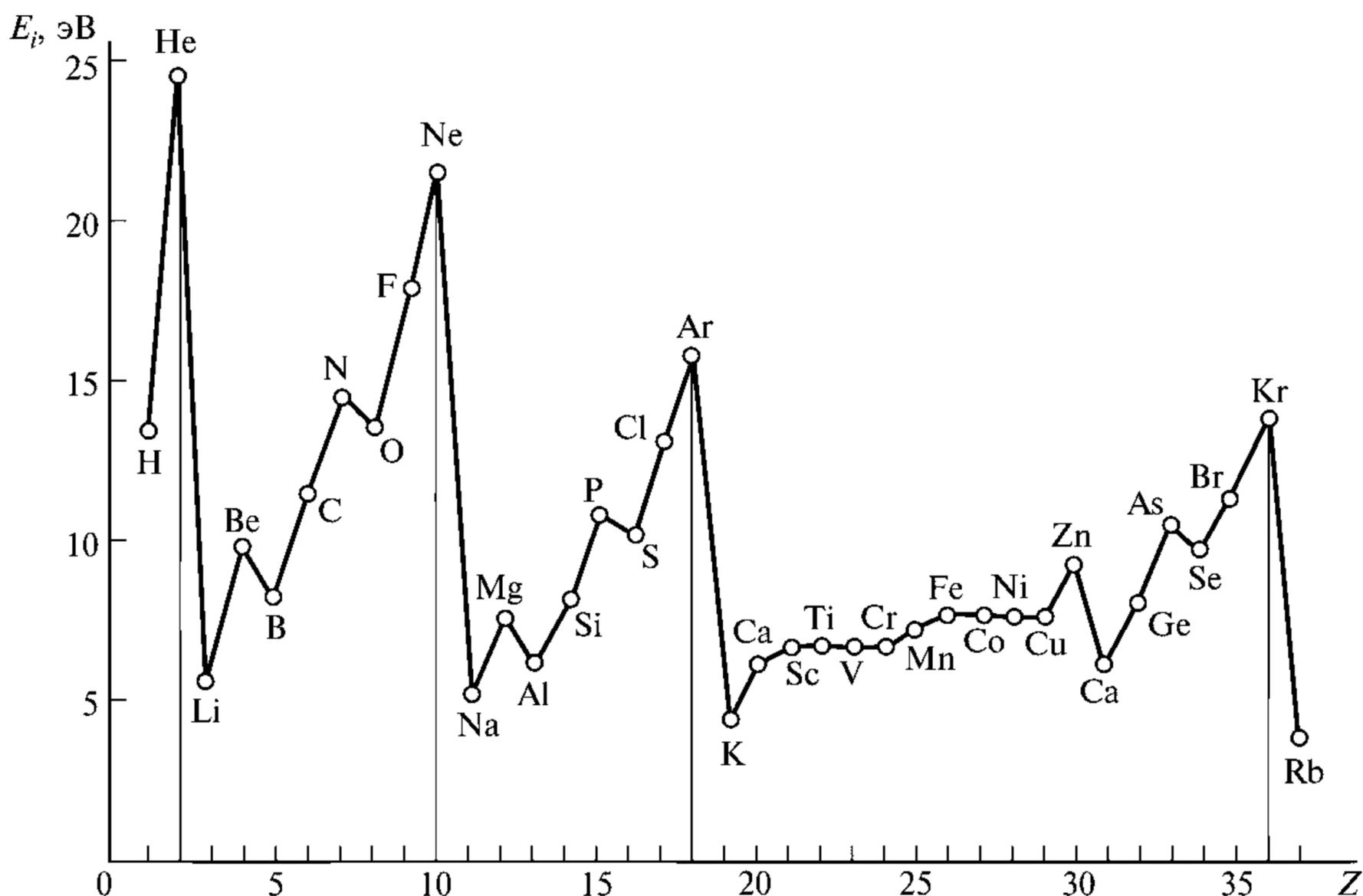
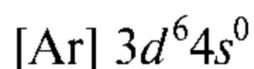


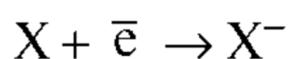
Рис. 8.16. Зависимость первого потенциала (энергии) ионизации E_i от порядкового номера Z элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева

Для одного и того же элемента каждый последующий потенциал ионизации атома (начиная с удаления второго электрона) всегда больше предыдущего, так как второй электрон отрывается от катиона и далее положительный заряд катиона увеличивается, например последовательные потенциалы ионизации атома лития: 520,3 (1-й электрон), 7298,1 (2-й) и 11814,9 (3-й) кДж/моль.

Последовательность отрыва электронов обычно обратна последовательности заселения орбиталей электронами; исключение — элементы, у которых последними заселяются d -орбитали, эти элементы в первую очередь теряют не d -, а s -электроны. Поэтому, например, электронная конфигурация двухзарядного катиона железа Fe^{2+} следующая:



Сродство атома к электрону A_e характеризует способность атома присоединить дополнительный электрон и превращаться в анион, т. е. сродство к электрону равно энергии, выделяемой или поглощаемой в процессе:



Сродство к электрону равно энергии ионизации аниона X^- .

У различных элементов бывают как положительные, так и отрицательные значения сродства к электрону. Отрицательное значение A_e показывает, что для присоединения электрона к атому необходимо затратить энергию.

Таблица 8.3

Различные типы радиусов для натрия и хлора

Элемент	Радиус, нм			
	ковалентный	металлический	ван-дер-ваальсов	ионный
Na	0,156	0,186	—	0,102
Cl	0,099	—	0,180	0,184

Одна из самых важных характеристик атома — его размер. Согласно представлениям квантовой механики, атомные орбитали не имеют четких границ. Однако вероятность найти электрон, связанный с ядром, быстро убывает с увеличением расстояния от ядра. Поэтому атому приписывают некоторый **радиус**, полагая, что в сфере, отвечающей этому радиусу, заключена бóльшая часть электронной плотности. **Радиус атома** — условное понятие, зависящее от способа его определения. Разработаны теоретические способы оценки радиусов атомов, основанные на расчете волновых функций. Такие радиусы называют *орбитальными*.

Орбитальный радиус атома равен расстоянию от ядра до максимума электронной плотности, относящегося к последней орбитали, занятой электронами. Однако чаще используют значения радиусов, измеренные экспериментально. При этом атомы представляют в виде соприкасающихся сфер. В зависимости от типа связи между атомами различают ковалентные, металлические, ван-дер-ваальсовы и ионные радиусы. Поскольку в простом веществе рядом находятся атомы одного элемента, их радиусы равны полусумме расстояния между ядрами. В более сложных случаях используют расчетные методы.

Для одного и того же элемента радиусы разного типа заметно различаются по величинам (табл. 8.3; см. также приложение на сайте издательства).

Вопросы

8.31. Почему атомы бериллия и аргона имеют одинаковые магнитные свойства, а магнитные моменты атомов хрома и ванадия существенно различаются?

8.32. Почему превращение атома калия в катион калия сопровождается резким изменением магнитных свойств, а для кальция магнитные свойства атома и катиона одинаковые?

8.33. Составьте электронные формулы атомов и двухзарядных катионов элементов с порядковыми номерами 24, 52, 16, 23, 38, 29. Диамагнитные или парамагнитные эти частицы?

8.34. Составьте электронные формулы: а) атома фтора и фторид-иона; б) атома серы и сульфид-иона; в) атома селена и селенид-иона; г) атома

фосфора и фосфид-иона; д) атома титана и его трехзарядного катиона. Для валентных электронов атомов укажите значения всех квантовых чисел.

8.35. Составьте электронные формулы ионов Co^{3+} и Br^- . Постройте энергетические диаграммы атомов этих элементов. Эти частицы диамагнитные или парамагнитные?

8.36. Рассчитайте величину эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора) для следующих частиц: а) Cl^- , б) Cu^{2+} , в) Sn^{2+} , г) Fe^{2+} , д) V^{3+} . Какие из этих ионов диамагнитные?

8.37. Объясните, почему первая энергия ионизации атома серы (999 кДж/моль) меньше, чем у атома фосфора (1012 кДж/моль).

8.38. Изобразите графическую зависимость первого потенциала ионизации атома от порядкового номера элемента в ряду $\text{Li}-\text{Ne}$, используя следующие данные:

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E_i , эВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56

Объясните вид полученной зависимости.

8.39. Постройте график зависимости энергии ионизации атома алюминия при последовательном отрыве 2–8-го электронов (578, 1817, 2745, 11578, 14831, 18378, 23295, 27459 кДж/моль соответственно). Объясните причину нелинейности этой зависимости.

8.40. Почему для атома углерода сродство к электрону больше, чем для атома азота?

8.41. Орбитальные радиусы Na, Mg, Al, Si равны 171, 128, 131, 107 пм соответственно. Объясните характер зависимости орбитального радиуса от порядкового номера элемента.

8.42. Почему радиус катиона всегда меньше, чем радиус нейтрального атома, а радиус аниона всегда больше?

8.6. Строение атомного ядра

Создание модели атомного ядра оказалось более сложной задачей, чем разработка теории электронного строения атома. Было предложено много ядерных моделей, но ни одна из них не может описать строение всех известных атомных ядер.

Ядра состоят из **нуклонов**. Напомним, что **нуклон** — общее название протона и нейтрона. Масса нуклонов распределена внутри сферы диаметром около 10^{-14} м почти равномерно по всему объему. Протон — стабильная частица, свободный нейтрон живет ~ 900 с.

Размеры ядер не превышают 10^{-12} см; силы электростатического отталкивания на таких расстояниях очень велики. Силы, удерживающие нуклоны в ядре, называют **ядерными**. Ядерные взаимодействия изучает физика; это самые сильные взаимодействия.

Энергия ядерных сил притяжения намного выше энергии электростатического отталкивания одинаково заряженных частиц. Например, ядерное взаимодействие двух протонов в ~ 100 раз сильнее электростатического. Ядерные силы не зависят от заряда нуклона. Для расщепления атомного ядра на отдельные нуклоны необходимо затратить энергию.

Атом характеризуется определенной ядерной энергией связи, у атомов разных элементов ядерная энергия неодинакова (рис. 8.17): максимальное значение у ядра изотопа ${}_{26}^{56}\text{Fe}$. Среди легких изотопов более устойчивы те, в которых число протонов равно числу нейтронов (рис. 8.18). Самый тяжелый стабильный изотоп — ${}_{83}^{209}\text{Bi}$. Чем больше порядковый номер атома, тем заметнее число нейтронов в ядре превышает число протонов; при этом наиболее стабильны изотопы с четным числом нейтронов и протонов. Так, особой устойчивостью отличаются ядра с числом нейтронов и (или) протонов 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Предполагается, что эти так называемые «*магические числа*» соответствуют завершенным энергетическим уровням нуклонов в ядре (по аналогии с энергетическими уровнями электронов в атоме).

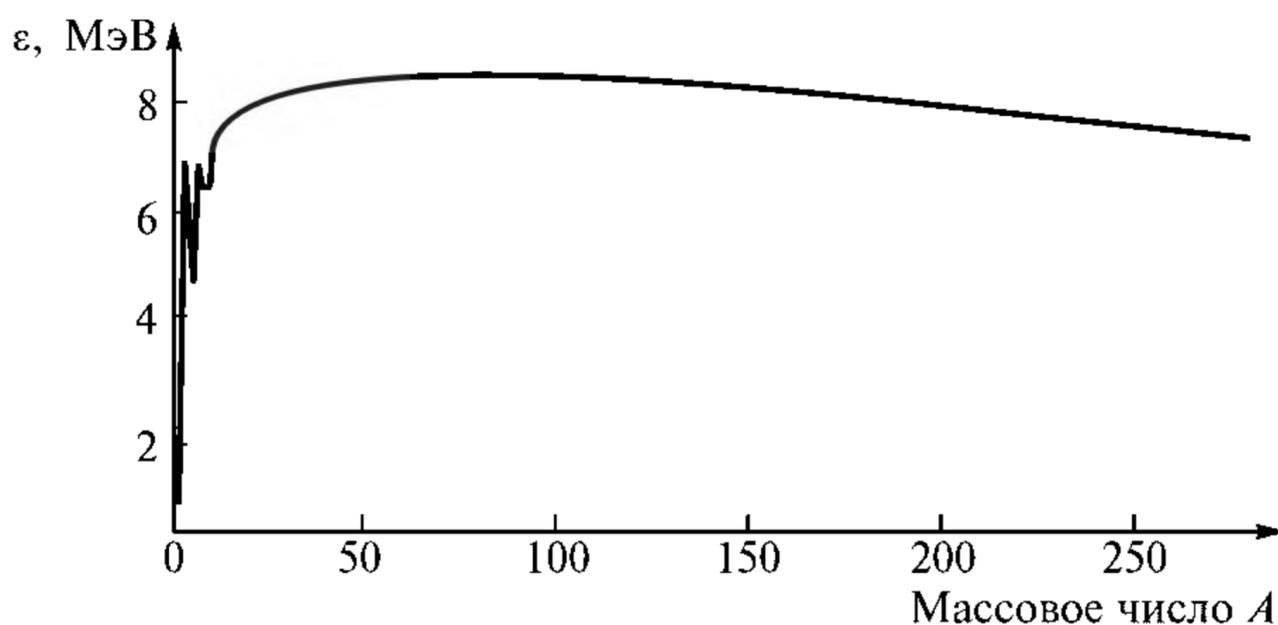


Рис. 8.17. Удельная энергия связи (на 1 нуклон) как функция числа нуклонов A

Переход нуклона с одного энергетического уровня на другой сопровождается поглощением или излучением электромагнитной энергии. Кроме того, нуклоны имеют собственные магнитные моменты. Суммарный магнитный момент нуклонов (**ядерный спин, спиновое квантовое число**) обозначают буквой I . Он может принимать значения, кратные $1/2$. Значения I конкретных ядер предсказать нельзя, однако было замечено, что изотопы, у которых и массовое число, и атомный номер четные, имеют $I = 0$, а изотопы с нечетными массовыми числами имеют полуцелые значения ядерного спина.

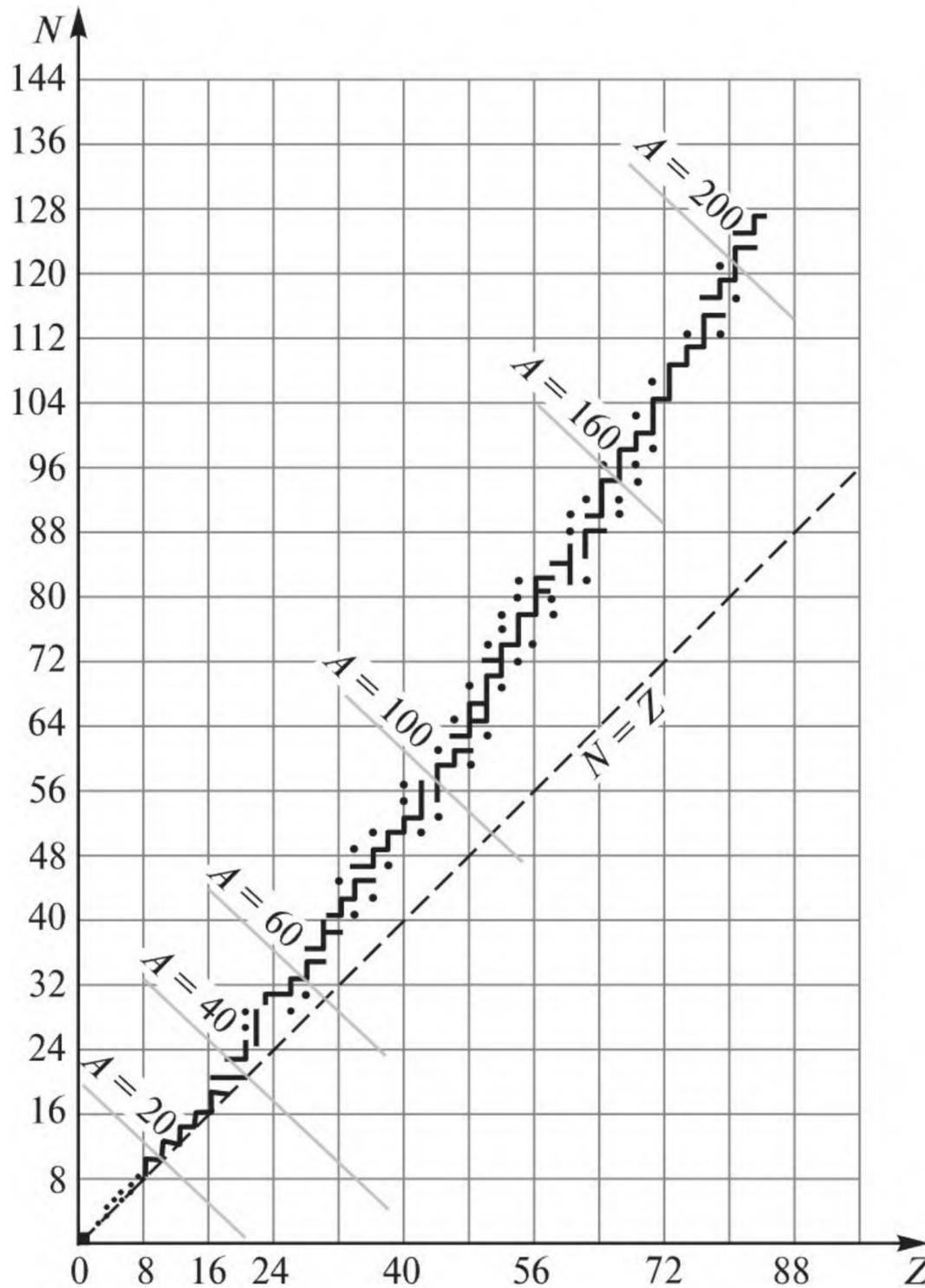


Рис. 8.18. Число протонов и нейтронов в ядрах стабильных изотопов

В отсутствие внешнего магнитного поля все состояния атомного ядра вырожденные (т. е. имеют одинаковую энергию). Во внешнем магнитном поле вырождение снимается, и происходит расщепление вырожденного состояния; при этом появляется система из $(2I + 1)$ энергетических уровней. На этом явлении основан метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Вопросы

8.43. Масса ядра гелия $4,001506$ а. е. м. Используя данные о массах свободных протона и нейтрона (табл. 8.1) и уравнение Эйнштейна, рассчитайте энергию связи в ядре гелия.

8.44. Определите энергию связи в ядре изотопа лития ${}^7_3\text{Li}$. Согласно экспериментальным данным, атомная масса лития $6,941$ а. е. м. Данные о массах протона и нейтрона приведены в табл. 8.1.

8.45. Какая энергия соответствует 1 а. е. м. (а. е. м. — атомная единица массы)? Выразите эту энергию в джоулях и электрон-вольтах.

8.7. Радиоактивность. Ядерные реакции

Неустойчивые ядра, в отличие от стабильных, подвергаются радиоактивному распаду, превращаясь в ядра атомов других элементов. Это явление было открыто в 1896 г. французским физиком Беккерелем¹. Пытаясь узнать, испускают ли флуоресцирующие минералы лучи Рентгена² (по современной номенклатуре, рентгеновское излучение), Беккерель установил, что излучение минералов, содержащих уран, в том числе образцов чистого урана, подобно рентгеновскому: при воздействии на фотоэмульсию наблюдается почернение фотопластины. Оказалось также, что эти неизвестные лучи ионизируют воздух. Через два года Шмидт³ и Склодовская-Кюри⁴ обнаружили, что «лучи Беккереля» испускает еще один элемент — торий. Кюри использовала для своих исследований электромметр, который позволял не только обнаруживать излучение по ионизации воздуха, но и измерять его интенсивность. Пытаясь воздействовать на радиоактивное излучение магнитным полем, П. Кюри⁵ и М. Склодовская-Кюри обнаружили, что радиоактивный луч может быть разделен на компоненты. Эти исследования продолжил Резерфорд, используя гораздо более сильное магнитное поле. Оказалось, что радиоактивное излучение включает α -, β - и γ -излучение. Слабо отклоняющееся магнитным полем α -излучение представляет собой поток положительно заряженных частиц — ядер атома гелия ${}^4_2\text{He}$; β -излучение — поток электронов, сильно отклоняющийся магнитным полем; γ -излучение (в магнитном поле не отклоняется) — это электромагнитное излучение очень высокой энергии.

Изучая физическую природу радиоактивности, Резерфорд установил, что соединения тория выделяют не только ядра атома гелия, но и неизвестный газ, обладающий заметной радиоактивностью. К исследованиям Резерфорда присоединился Содди. Вскоре было доказано, что новый газ имеет такие же химические свойства, как благородные газы. Этот элемент назвали радоном. В результате многочисленных опытов Резерфорд и Содди установили, что α -излучение атомов одного элемента сопровождается их распадом на заряженные частицы и атомы другого элемента. Вскоре было обнаружено, что β -распад также приводит к образованию новых элементов. В 1903 г. Резерфорд и Содди разработали основы **теории радиоактивного распада**.

¹ БЕККЕРЕЛЬ Антуан Анри (1852–1908) — французский физик, один из первооткрывателей радиоактивности. Лауреат Нобелевской премии по физике (1903).

² РЕНТГЕН Вильгельм Конрад (1845–1923) — немецкий физик; первый лауреат Нобелевской премии по физике (1901).

³ ШМИДТ Герхард Карл (1865–1949) — немецкий физик.

⁴ СКЛОДОВСКАЯ-КЮРИ Мария (1867–1934) — французский физик; один из основоположников ядерной физики. М. Склодовская-Кюри — единственная женщина, дважды ставшая лауреатом Нобелевской премии — по физике (1903) и по химии (1911).

⁵ КЮРИ Пьер (1859–1906) — французский физик, один из первых исследователей радиоактивности; лауреат Нобелевской премии по физике (1903).

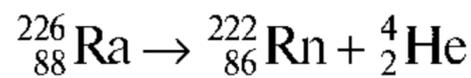
Со временем стало ясно, что существуют различные виды радиоактивности, а при радиоактивном распаде происходят превращения одних атомов в другие. Результаты радиоактивного распада подчиняются **правилам сдвига**, т. е. правилам изменения заряда и массы ядра.

Удаление α -частицы, представляющей собой ядро атома гелия ($A = 4$, $Z = +2$), приводит к уменьшению заряда ядра на две единицы, а массы — на четыре:

$$Z' = Z - 2$$

$$A' = A - 4$$

Например,

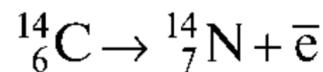


Испускание отрицательно заряженного электрона (β -частицы) практически не изменяет массу ядра; заряд ядра при этом увеличивается на единицу, т. е. один из нейтронов становится протоном:

$$Z' = Z + 1$$

$$A' = A$$

Например,

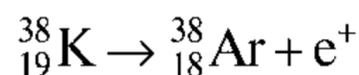


В ядре возможно и обратное превращение протона в нейтрон. При этом высвобождается положительно заряженная частица с очень маленькой массой — **позитрон** (e^+). При испускании позитрона заряд ядра уменьшается на единицу, а массовое число остается неизменным:

$$Z' = Z - 1$$

$$A' = A$$

Например,

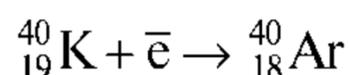


Другой путь радиоактивного распада называется **электронным захватом**, когда ядро захватывает самый близкий к нему электрон (**K-захват**). При этом масса ядра почти не изменяется, а заряд уменьшается на единицу:

$$Z' = Z - 1$$

$$A' = A$$

Например,



Спонтанное (самопроизвольное) деление тяжелых ядер с образованием двух новых более легких ядер было открыто в 1940 г. Петржаком¹ и Флёрвым²:



Почти сразу после открытия радиоактивности было установлено, что каждый радиоактивный элемент распадается с определенной скоростью. В 1900 г. Резерфорд предложил характеризовать эту скорость **периодом полураспада** $T_{1/2}$; это время, за которое распадается половина исходного количества радиоактивного элемента.

Радиоактивный распад можно описать кинетическим уравнением первого порядка:

$$N = N_0 e^{-kt}$$

где k — константа (постоянная) радиоактивного распада. Эта математическая формула называется **основным законом радиоактивных превращений**.

Период полураспада не зависит от начального количества вещества; он связан с константой скорости радиоактивного распада:

$$T_{1/2} = 0,693k$$

Каждый радиоактивный элемент имеет собственное значение $T_{1/2}$. Период полураспада не зависит от температуры, давления, концентрации и других условий. Одними из первых были измерены периоды полураспада нескольких элементов: радон-222 ~4 сут, радий-226 1600 лет, уран-238 4,5 млрд лет, уран-235 700 млн лет, торий-232 14 млрд лет. В земной коре непрерывно происходит распад урана-238, урана-235 и тория-232; при этом образуются другие неустойчивые (радиоактивные) элементы: протактиний, актиний, радий, франций, радон, астат, полоний, а также гелий. В природе в результате ядерных превращений одних элементов образуются другие. Заканчивается радиоактивный распад природных элементов образованием устойчивых изотопов свинца. При распаде тория-232 (ряд тория-232), массовые числа всех образующихся изотопов кратны четырем ($4n$ -семейство). Ряд урана-238 называют $(4n + 2)$ -семейством, а урана-235 — $(4n + 3)$ -семейством. Нептуний-237 — родоначальник еще одного радиоактивного семейства $(4n + 1)$ — на нашей планете уже исчез. Сейчас в природе встречается только стабильный изотоп висмут-209 — последний представитель этого радиоактивного ряда.

В цепочках радиоактивного распада за одно и то же время распадается одинаковое число ядер атомов материнского и дочернего вещества, т. е.

¹ ПЕТРЖАК Константин Антонович (1907–1998) — советский физик, один из основателей советской экспериментальной ядерной физики. Совместно с Г. Н. Флёрвым обнаружил новый тип радиоактивных превращений — спонтанное деление ядер урана.

² ФЛЁРОВ Георгий Николаевич (1913–1990) — советский физик-ядерщик. Под его руководством были впервые получены трансурановые элементы с порядковыми номерами от 102 до 110.

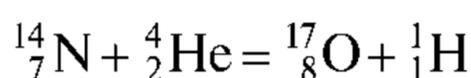
скорости их распада равны. Поэтому между всеми членами радиоактивного ряда через некоторое время устанавливается **радиоактивное (вековое) равновесие**, при котором скорость радиоактивного распада всех членов ряда одинакова. Поскольку периоды полураспада членов цепочки радиоактивного распада различаются, в равновесии находятся неодинаковые относительные количества нуклидов.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{T_{1/2}^{(1)}}{T_{1/2}^{(2)}}$$

где N_1 и N_2 — количества радиоактивных частиц, $T_{1/2}^{(1)}$ и $T_{1/2}^{(2)}$ — периоды их полураспада.

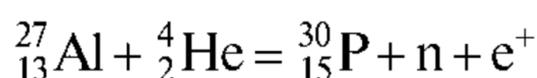
Новые атомные ядра появляются не только при радиоактивном распаде, но и при взаимодействии ядер друг с другом, либо с элементарными частицами, либо с γ -лучами, т. е. в **ядерных реакциях**.

Ядерные реакции были открыты Резерфордом. Он подвергал атомы легких элементов бомбардировке α -частицами. В 1919 г. им была проведена первая в истории науки ядерная реакция:

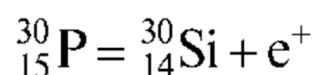


Позднее было установлено, что другие элементы при обстреле α -частицами также вступают в ядерные реакции.

В 1934 г. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри¹ обнаружили явление **искусственной радиоактивности**. Они облучали α -частицами алюминий. Оказалось, что при захвате ядром алюминия α -частицы образуется ядро фосфора-30 и излучаются нейтрон n и позитрон e^+ :



После удаления источника α -частиц поток нейтронов сразу же прекращается, а излучение позитронов продолжается, поскольку позитроны испускают также атомы образовавшегося изотопа фосфора-30:



В этой ядерной реакции образуется изотоп кремния, содержание которого в природном кремнии $\sim 3\%$.

Итальянский физик Ферми² предложил использовать в ядерных реакциях вместо α -частиц нейтроны. Он исходил из того, что положительно заряженные α -частицы отталкиваются ядрами и взаимодействие между ними затруднено, а незаряженные нейтроны способны беспрепятственно

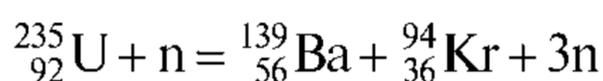
¹ ЖОЛИО-КЮРИ Ирен (1897–1956) и Фредерик (1900–1958) — французские физики, лауреаты Нобелевской премии по химии (1935).

² ФЕРМИ Энрико (1901–1954) — американский физик-теоретик, один из основоположников квантовой физики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1938).

проникать в ядра любых элементов. В 1934 г. Ферми и его сотрудники при облучении 68 элементов получили почти 50 новых изотопов. Кроме того, они обнаружили, что гораздо эффективнее действуют нейтроны, замедленные с помощью воды, парафина или других водородсодержащих веществ (так называемые «медленные нейтроны»).

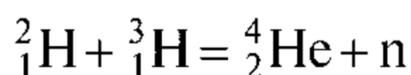
Позднее были обнаружены и другие типы ядерных реакций. Для их проведения тяжелые изотопы бомбардируют не только α -частицами и нейтронами, но и электронами, γ -лучами, протонами, дейтронами (ядра тяжелого изотопа водорода дейтерия ${}^2_1\text{D}$), а также ядрами легких изотопов (углерода-12, неона-22, аргона-40 и других). Положительно заряженные частицы обычно ускоряют до высоких энергий, чтобы они могли преодолеть кулоновское отталкивание и попасть в облучаемое ядро.

В 1938 г. немецкие исследователи Ган¹ и Штрассман² обнаружили, что при облучении урана медленными нейтронами образуются барий, лантан и церий. Чуть позже было установлено, что ядро урана может распадаться примерно 50 различными способами. Один из путей деления урана-235 — следующая ядерная реакция:



Поскольку в этой реакции образуются три нейтрона, дальнейшее протекание реакции может идти по цепному механизму.

На практике самый высокий выход в ядерных реакциях был достигнут при использовании дейтронов — ядер дейтерия, которые состоят из протона и нейтрона. Обычно в ядро проникает только одна из этих частиц, а вторая продолжает лететь дальше. Многие ядерные реакции проходят при очень высокой температуре (до 10 млн градусов). В этом случае реакции называются **термоядерными**. Один из примеров термоядерной реакции:



С помощью ядерных реакций удалось получить не только новые изотопы известных элементов, но и элементы, которых раньше на Земле не существовало.

В 1937 г. был получен первый **искусственный элемент** технеций. Сегре³ (один из физиков группы Ферми) и его сотрудники исследовали образец молибдена, облученного дейтронами на циклотроне⁴ Калифорнийского университета. Они выделили из облученного образца вещество,

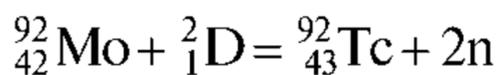
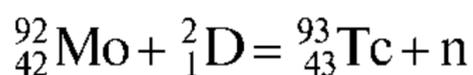
¹ ГАН Отто (1879–1968) — немецкий химик, один из первых радиохимиков. Обнаружил ядерную изомерию и расщепление урана. Лауреат Нобелевской премии по химии (1944).

² ШТРАССМАН (СТРАССМАН) Фриц (Фридрих Вильгельм) (1902–1980) — немецкий химик.

³ СЕГРЕ Эмилио Джино (1905–1989) — американский физик, первооткрыватель «антипротона» (совместно с О. Чемберленом). Лауреат Нобелевской премии по физике (1959).

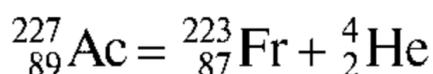
⁴ Циклотрон — циклический ускоритель тяжелых заряженных частиц (протонов и различных ионов), в котором частицы двигаются в постоянном и однородном магнитном поле.

радиоактивное излучение которого отличалось от излучения всех известных элементов. Химические свойства выделенного элемента совпадали со свойствами, которые были предсказаны для еще не открытого элемента номер 43. Спустя 10 лет Сегре предложил назвать этот элемент технецием, чтобы подчеркнуть его искусственное (техническое) происхождение.



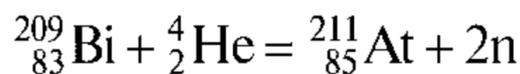
Были синтезированы изотопы технеция ${}^{92}\text{Tc}$ и ${}^{93}\text{Tc}$ с периодами полураспада в несколько минут. В 1939 г. Ган и Штрассман обнаружили в продуктах деления урана, облученного нейтронами, довольно устойчивый изотоп технеция ${}^{99}\text{Tc}$. Вскоре Сегре и его сотрудница Ву Цзяньсюн¹ смогли выделить его в чистом виде.

Через два года после получения технеция был открыт элемент номер 87 (франций). Французский радиохимик Перей², изучая радиоактивный распад актиния, установила, что на каждые 100 атомов актиния, которые превращаются в торий, приходится один атом, который испускает α -частицу, переходя в атом нового элемента по реакции:



Периоды полураспада изотопов франция очень малы (21 мин у самого устойчивого изотопа), что сильно затрудняет его выделение и изучение.

Элемент астат (порядковый номер 85) был впервые получен в 1940 г. Сегре вместе с Корсоном³ и Маккензи⁴ в Калифорнийском университете по реакции:



Наиболее долгоживущие изотопы астата имеют период полураспада несколько часов.

Новый элемент номер 61 (прометий) выделили в 1947 г. Гленденин⁵ и сотрудники. На этом заполнение пустых клеток (пробелов) в Периодической системе было закончено. Дальнейшее увеличение числа элементов стало возможным только благодаря синтезу новых элементов, стоящих за ураном, который имел самый большой порядковый номер в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

¹ ЦЗЯНЬСЮН Ву (1912–1997) — американский радиофизик.

² ПЕРЕЙ (ПЕРЕ) Маргарита (1909–1975) — французский радиохимик. Основные работы посвящены радиохимии и изучению радиоактивности.

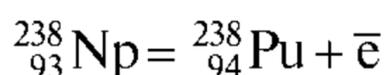
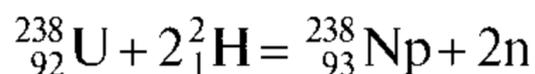
³ КОРСОН Дэйл Раймонд (1914–2012) — американский физик; в 1940 г. впервые получил (совместно с Эмилио Сегре и Кеннетом Маккензи) искусственный элемент астат и изучил его свойства. Автор основополагающих учебников по электромагнетизму.

⁴ МАККЕНЗИ Кеннет Росс (1912–2002) — американский физик. Работы в области ядерной физики, занимался ускорителями частиц и плазмой.

⁵ ГЛЕНДЕНИН Лоренс (1918–2008) — американский радиохимик.

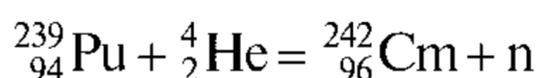
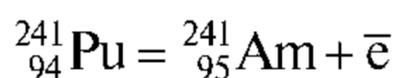
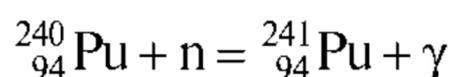
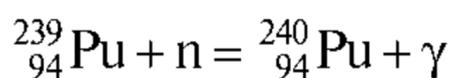
В 1940 г. американские ученые Макмиллан¹ и Абельсон² обнаружили среди продуктов распада урана новый элемент нептуний (порядковый номер 93). В настоящее время известно несколько изотопов нептуния; период полураспада самого долгоживущего более 2 млн лет. Каждый год из отходов атомных электростанций извлекается более 1 т этого элемента.

Американские ученые Сиборг³, Макмиллан, Вал⁴ и их сотрудники в 1940 г. впервые получили элемент плутоний с номером 94 при β -распаде нептуния.



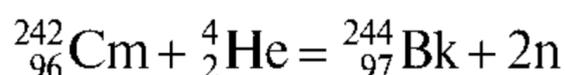
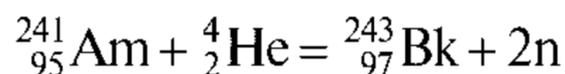
Через 8 лет следы плутония были обнаружены и в урановой руде. Некоторые изотопы плутония очень устойчивы, период полураспада более 82 млн лет.

Через четыре года после получения нептуния и плутония были синтезированы первые трансплутониевые элементы с номерами 95 и 96, названные америцием и кюрием. Эти элементы были получены Сиборгом совместно с Гиорсо⁵ и другими сотрудниками по реакциям:



Самые устойчивые изотопы америция и кюрия имеют периоды полураспада 7 тыс. лет и 16 млн лет соответственно.

Еще через несколько лет Гиорсо, Сиборг и их сотрудники получили из америция и кюрия новые элементы берклий (номер 97) и калифорний (номер 98):



¹ МАКМИЛЛАН Эдвин Маттисон (1907–1891) — американский физик. Наиболее известны работы по ядерной физике, ускорительной технике. Лауреат Нобелевской премии по физике (1951).

² АБЕЛЬСОН Филипп Хауге (1913–2004) — американский физик. Работы по ядерной физике, ядерной химии, органической геохимии, биофизике и микробиологии.

³ СИБОРГ Гленн Теодор (1912–1999) — американский химик, первооткрыватель (совместно с Э. М. Макмилланом) нескольких трансурановых элементов. Лауреат Нобелевской премии по химии (1951).

⁴ ВАЛ Артур (1917–2006) — американский химик.

⁵ ГИОРСО Альберт (1915–2010) — американский физик.

В 1952 г. на месте испытания атомной бомбы на атолле Бикини были обнаружены элементы эйнштейний (номер 99) и фермий (номер 100). Позже эти искусственные элементы были получены в ядерных реакторах при длительном облучении урана и плутония, а также на циклотроне при бомбардировке урана ядрами азота или кислорода.

В 1955 г. из 0,1 мкг эйнштейния был получен элемент номер 101 менделевий. Его изотоп (период полураспада 75 мин) был впервые зарегистрирован в лаборатории Гиорсо и Сиборга в количестве всего 17 атомов. Период полураспада наиболее устойчивого изотопа менделевия составляет лишь 56 сут.

Синтез элемента 102 был проведен в 1965 г. в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне под руководством Г. Н. Флёрера. Позже этому элементу дали название нобелий. Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа нобелия составляет 1 ч.

Еще менее устойчивым оказался следующий элемент — лоуренсий. Его самый устойчивый изотоп распадается наполовину за 3 мин. Получены лишь несколько атомов этого элемента. Приоритет открытия (1961) разделен между учеными Дубны и Беркли.

Исследователи этих же научных центров впервые получили в 1969 г. элемент номер 104 резерфордий. Ученые сумели получить лишь отдельные атомы резерфордия с периодом полураспада около 0,1 с. Позднее был получен более устойчивый изотоп этого элемента с периодом полураспада 65 с.

В 70-х гг. XX в. учеными из Дубны и Беркли был открыт дубний — элемент 105. Период полураспада его самого долгоживущего изотопа 40 с.

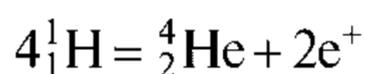
При получении последующих элементов пришлось иметь дело с единичными атомами, распадающимися за миллисекунды:

- 106 (сиборгий), Беркли (США), 1974 г.
- 107 (борий), Дармштадт (Германия), 1981 г.
- 108 (хассий или гассий), Дубна и Дармштадт, 1984 г.
- 109 (мейтнерий), Дармштадт, 1987 г.
- 110 (дармштадтий) и 111 (рентгений), Дармштадт, 1994 г.
- 112 (коперниций), Дармштадт, 1996 г.

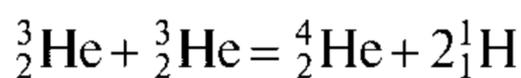
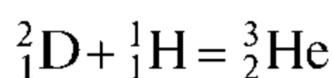
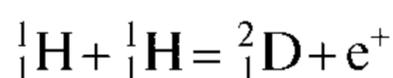
В 2012 г. было решено назвать элемент 114, впервые синтезированный в Дубне, флеровием, а элемент 116, полученный в Ливерморе (США), — ливерморием. В ноябре 2016 г. были утверждены названия ранее полученных сверхтяжелых элементов: 113 (Вако, Япония) — нихоний (Nh), 115 (Дубна) — московий (Mc), 117 (Дубна) — теннесин (Ts) и 118 (Дубна) — оганессон (Og).

Изучение ядерных реакций имеет большое значение не только с целью синтеза искусственных элементов, но и для понимания механизмов образования химических элементов на звездах.

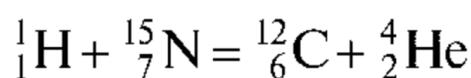
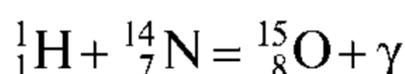
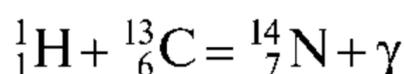
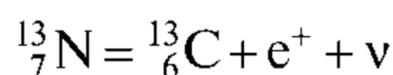
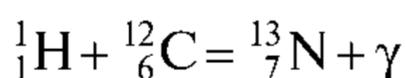
В 20-х гг. XX в. английский астрофизик Эддингтон¹ высказал предположение, что излучение Солнца — это энергия превращения четырех ядер водорода в ядро гелия:



Незначительный, на первый взгляд, дефект массы, равный 0,02872 а. е. м. на каждый образовавшийся атом гелия, служит источником огромного количества энергии (т. е. в этой реакции очень высокий энергетический выход). В 1939 г. американский физик Бете² предположил, что атомы водорода могут соединяться в атом гелия двумя способами: по водородному и углеродному циклам. Первый (водородный) цикл включает три ядерные реакции:



Другая последовательность ядерных реакций (углеродный цикл), приводящая к образованию гелия из водорода, может происходить лишь при наличии атомов углерода и азота. В этом цикле выделяются нейтрино ν — элементарные частицы, не имеющие заряда и массы, и позитроны e^+ :

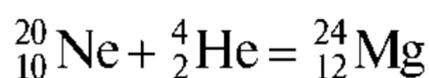
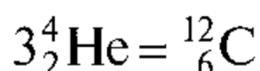


На всех звездах процессы ядерного синтеза протекают примерно одинаково. Первая ступень развития любой звезды — сгущение огромной массы газообразного вещества под действием сил гравитации. В центре образовавшейся звезды при этом значительно повышается температура, и звезда начинает излучать энергию. В итоге температура повышается до такой степени, что начинаются термоядерные реакции с выделением еще большего количества энергии. Водород постепенно превращается в гелий. Когда

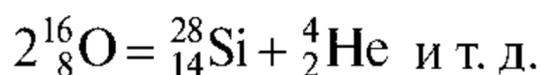
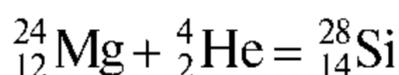
¹ ЭДДИНГТОН Артур Стэнли (1882–1944) — английский астрофизик.

² БЕТЕ Ханс Альбрехт (1906–2005) — американский физик-теоретик. Исследовал процессы ядерного синтеза на звездах; разработал (1929) квантовую теорию кристаллического поля. Лауреат Нобелевской премии по физике (1967).

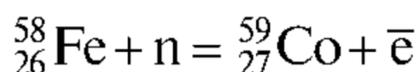
температура достигает 100 млн градусов, ядра гелия начинают соединяться друг с другом:



Повышение температуры продолжается, и ядерные реакции приводят к образованию более тяжелых атомов (до железа включительно), например:



Железо переходит в более тяжелые элементы другим способом — захватывая нейтроны:

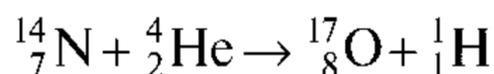


Из кобальта образуется никель, из никеля — медь и т. д.

Вопросы

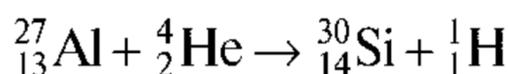
8.46. Первый продукт распада урана-238 — торий-234. Напишите уравнение соответствующей ядерной реакции.

8.47. Резерфорд осуществил первую в мире реакцию превращения одного элемента в другой:



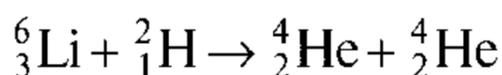
В этой ядерной реакции энергия поглощается или выделяется? Рассчитайте энергетический выход реакции (масса азота-14 14,003074 а. е. м., кислорода-17 16,999133 а. е. м., гелия-4 4,002603 а. е. м., водорода-1 1,007825 а. е. м.).

8.48. Рассчитайте энергетический выход ядерной реакции:

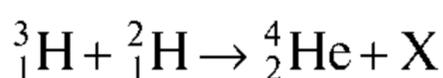


Масса изотопа алюминия-27 26,981539 а. е. м., кремния-30 29,973763 а. е. м.

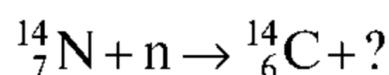
8.49. Рассчитайте энергетический выход ядерной реакции:



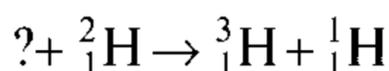
8.50. Какая частица получится в следующей ядерной реакции?



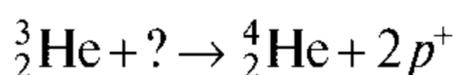
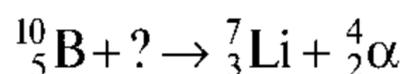
8.51. Определите неизвестные продукты ядерных реакций:



8.52. Определите, какие атомные ядра участвовали в следующих реакциях:



8.53. Какие частицы нужно использовать для проведения следующих ядерных реакций?



8.8. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

8.8.1. Историческая справка. Систематизация элементов до Менделеева

Первую успешную попытку систематизации химических элементов предпринял в XVIII в. немецкий химик Рихтер¹. Ученый обратил внимание, что элементы можно классифицировать, основываясь на их атомной массе. В книге «Начала стехиометрии или способ измерения химических элементов», опубликованной в 1793 г., Рихтер расположил металлы с близкими свойствами (натрий и калий; магний, кальций, стронций и барий) в ряд по возрастанию атомных масс. Эти элементы еще не были выделены в свободном виде, однако их соединения были хорошо изучены, а атомные массы измерены. При таком расположении элементов стало видно, что атомная масса калия (39 а. е. м.) больше атомной массы натрия (23 а. е. м.) на 16 единиц массы. На столько же различаются атомные массы кальция (40 а. е. м.) и магния (24 а. е. м.). Несмотря на то что для атомов кальция и стронция разность атомных масс больше, впервые была отмечена определен-

¹ РИХТЕР Иеремия Вениамин (1762–1807) — немецкий химик; стремился найти математические зависимости в химических реакциях; ввел понятие «стехиометрия».

ная закономерность, связывающая химические свойства элемента и атомную массу.

В 1817 г. немецкий химик Дёберейнер¹ объединил близкие по физическим и химическим свойствам кальций, стронций и барий в отдельную группу щелочноземельных элементов и обнаружил, что атомная масса среднего из этих трех элементов практически равна среднему арифметическому атомных масс двух других элементов. Через 12 лет он обнаружил еще три ряда сходных по свойствам элементов: литий—натрий—калий, сера—селен—теллур и хлор—бром—иод и назвал такие группы элементов **триадами**.

В 1843 г. немецкий химик Гмелин² пришел к выводу, что способ классификации химических элементов должен быть гораздо сложнее, чем предложенное Дёберейнером разделение на триады. Гмелин опубликовал таблицу, в которой химически сходные элементы были объединены в группы в порядке возрастания их «соединительных масс» (эквивалентов), при этом в каждой группе было по три, четыре или пять элементов. В эти группы не вошли кислород, азот и водород, которые Гмелин считал «базисными» элементами и поместил вверху таблицы.

В учебнике «Основания чистой химии» (1849) русский химик Гесс выделил четыре группы элементов-неметаллов со сходными химическими свойствами:

- углерод—бор—кремний
- азот—фосфор—мышьяк
- сера—селен—теллур
- хлор—бром—иод.

Гесс писал: «Эта классификация еще очень далека от того, чтобы быть естественной, но она все-таки соединяет элементы в группы весьма сходные, и с расширением наших сведений (об элементах) может совершенствоваться». Считается, что именно Гесс впервые ввел в употребление понятие «группа элементов». Он правильно определил состав большинства групп неметаллов, которые почти без изменения вошли в Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева.

В 1850 г. немецкий врач Петтенкофер³ указал, что атомные массы некоторых элементов различаются между собой на величину, кратную восьми; основываясь на этом, он предположил, что элементы могут быть сложными частицами, состоящими из субэлементарных (более мелких) частиц. Затем уже стали высказываться соображения о существовании у химических элементов соотношений, подобных тем, что обнаруживаются в гомологических рядах органических соединений; эти идеи при-

¹ ДЁБЕРЕЙНЕР Иоганн Вольфганг (1780–1849) — немецкий химик. Известен работами в области катализа, химии платиновых металлов, классификации химических элементов.

² ГМЕЛИН Леопольд (1788–1853) — немецкий химик, автор широко известного справочника по химии.

³ ПЕТТЕНКОФЕР Макс фон (1818–1901) — немецкий врач и естествоиспытатель.

надлежали французскому химику-органику Дюма¹ и немецкому ученому Штреккеру².

В 1857 г. английский химик Одлинг³ предпринял первую из своих многочисленных попыток систематизировать химические элементы, основываясь на их атомной массе и атомности (валентности). В таблицу вошли 49 элементов, которые были разбиты на 13 групп (состоявших из элементов со сходными химическими свойствами). В статье «О пропорциональных числах элементов» (1864) Одлинг предложил один из наиболее удачных на то время вариантов таблицы элементов. Однако, в отличие от Менделеева, он не решился усомниться в величинах атомных масс, известных на то время, а ведь, как мы теперь знаем, некоторые атомные массы были определены неверно. Одлинг не считал свою таблицу системой элементов; он только распределил элементы по сериям (по формальным признакам).

Один из важных шагов к созданию Периодической системы — спираль Шанкуртуа⁴. Пытаясь, как и другие химики, найти основу для классификации элементов, французский ученый Бегие де Шанкуртуа высказал предположение, что «свойства элементов — это функция чисел». В сочинении «Земная спираль» Бегие де Шанкуртуа в 1862 г. предложил для систематизации элементов оригинальную схему со спиральным расположением элементов в порядке возрастания атомных масс вокруг цилиндра. Оказалось, что через каждые 16 единиц атомной массы появляются элементы со сходными химическими свойствами; в спирали Шанкуртуа они находятся на одной вертикали (рис. 8.19). Однако идея расположения элементов на оси «земного винта» не привлекла внимания современников. Не знал о ней и Менделеев.

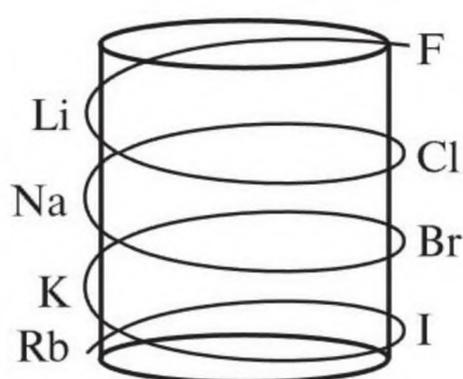


Рис. 8.19. Спираль Шанкуртуа

В 1865 г. английский химик Ньюлендс⁵ составил таблицу (табл. 8.4) на основе сформулированного им «закона октав», в которой близкие по свойствам

¹ ДЮМА Жан Батист Андре (1800–1884) — французский химик-органик. Предложил способ определения азота в органических соединениях. Исследовал спирты, сложные эфиры и другие органические вещества.

² ШТРЕККЕР Адольф Фридрих Людвиг (1822–1871) — немецкий химик-органик.

³ ОДЛИНГ Уильям (1829–1921) — английский химик. Занимался классификацией химических элементов.

⁴ БЕГИЕ ДЕ ШАНКУРТУА Александр Эмиль (1819–1886) — французский геохимик.

⁵ НЬЮЛЕНДС Джон Александер Рейна (1837–1898) — английский химик. Занимался классификацией элементов; предложил «закон октав». Впервые ввел термин «порядковый номер» элемента.

Таблица 8.4

Начало таблицы Ньюлендса

1. H	8. F	15. Cl	22. Co, Ni
2. Li	9. Na	16. K	23. Rb, Cs
3. Be	10. Mg	17. Ca	24. Zn
4. B	11. Al	18. Cr	25. Y
5. C	12. Si	19. Ti	26. In
6. N	13. P	20. Mn	27. As
7. O	14. S	21. Fe	28. Se

элементы, как ноты в музыкальной октаве, появлялись через каждые 7 номеров. В таблице Ньюлендса каждый элемент впервые получил порядковый номер. На заседании Лондонского химического общества доклад Ньюлендса был встречен равнодушно. Один из профессоров спросил Ньюлендса, «не пробовал ли он расположить элементы в таблице в алфавитном порядке и не заметил ли он при таком расположении каких-либо закономерностей». Журнал общества отверг статью Ньюлендса, в которой он излагал содержание своего доклада. Тем не менее в 1887 г. руководители Лондонского химического общества присудили Ньюлендсу медаль имени Дэви «за открытие периодического закона» — спустя пять лет после того, как этой же медалью с формулировкой «за открытие периодических соотношений атомных весов» были награждены Менделеев и немецкий химик Мейер¹.

Мейер в книге «Современные теории химии и их значение для химической статики» (1864) привел таблицу (табл. 8.5), в которой элементы были расположены в порядке увеличения атомных масс. В эту таблицу Мейер поместил 27 элементов. Сопоставляя группы элементов, близких по химическим свойствам, Мейер не сделал никаких выводов и теоретических обобщений. В 1870 г., уже после обнародования Менделеевым периодического закона и Периодической системы элементов, Мейер опублико-

Таблица 8.5

Таблица Мейера

—	—	—	—	Li	Be
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
—	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	—	—	—	—

¹ МЕЙЕР Юлиус Лотар (1830–1895) — немецкий химик. Известен работами по неорганической, органической и физической химии.

вал статью, в которой привел общую схему, включающую все известные элементы. По словам Мейера, она «в существенном идентична с данной Менделеевым». Статья содержала удачную иллюстрацию периодического закона в виде зависимости атомных объемов от атомных масс. Отвечая на попытки Мейера оспорить приоритет открытия периодического закона, Менделеев писал: «Лотар Мейер не имел в виду периодического закона раньше меня, а после меня нового ничего к нему не прибавил».

Вопросы

8.54. Вычислите атомную массу селена, используя атомные массы серы и теллура. Сравните полученное значение с реальной величиной.

8.55. Почему большинство попыток систематизировать химические элементы относится к середине XIX в.?

8.56. Чем отличаются таблицы Ньюлендса и Мейера от Периодической системы элементов Менделеева?

8.8.2. Периодический закон, открытый Менделеевым

Предшественники Менделеева искали и находили более или менее удачные способы классификации элементов, но не делали попыток сформулировать теоретические основы для классификации. В отличие от них, Менделеев открыл закон природы, наглядным выражением которого может служить любой вариант классификации. Периодический закон был открыт Менделеевым при систематизации фактического материала в ходе работы над учебником «Основы химии». К середине февраля 1869 г., обдумывая структуру учебника, Менделеев увидел, что изменение свойств и атомных масс элементов подчиняется некоторой закономерности. Постепенно Менделеев пришел к выводу, что в ряду элементов, расположенных по возрастанию атомных масс, наблюдается периодичность физических и химических свойств, что позволяет разместить элементы в таблице.

В марте (17 февраля по старому стилю) 1869 г. Менделеев послал рукопись под названием «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» в типографию. Отпечатанные листки с таблицей элементов Менделеев разослал многим отечественным и зарубежным химикам. Кроме того, он передал Меншуткину¹ рукопись статьи «Соотношение свойств с атомным весом элементов» для публикации в Журнале русского химического общества и для сообщения на предстоящем заседании общества. 18 марта 1869 г. Меншуткин сделал от имени Менделеева небольшой доклад о периодическом законе.

¹ МЕНШУТКИН Николай Александрович (1842–1907) — русский химик. Известен работами по органической и физической химии.

Доклад сначала не привлек особого внимания химиков, и Президент русского химического общества академик Зинин¹ заявил, что «Менделеев делает не то, чем следует заниматься настоящему исследователю». Позднее, прочитав статью «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств некоторых элементов», Зинин изменил свое мнение и написал Менделееву письмо с пожеланиями успеха: «Очень, очень хорошо, премного отличных сближений, даже весело читать, дай Бог Вам удачи в опытном подтверждении Ваших выводов. Искренне Вам преданный и глубоко Вас уважающий Н. Зинин».

Периодический закон элементов, представленный Менделеевым Русскому химическому обществу, был основан на следующих положениях:

- элементы, расположенные по возрастанию их атомного веса, проявляют периодичность свойств
- сходные по свойствам элементы имеют или близкие значения атомного веса (Os, Ir, Pt), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs)
- сопоставление элементов или групп элементов по величинам атомных весов отвечает их так называемой «валентности»
- свойства элементов с малыми атомными весами выражены наиболее резко, эти элементы относятся к **типическим**
- величина атомного веса элемента может быть исправлена с учетом атомных весов аналогов этого элемента
- следует ожидать открытия многих неизвестных элементов, например сходных с Al или Si, с паем (атомным весом) 65–75.

В том же 1869 г. вышло и первое издание учебника «Основы химии», в котором была приведена Периодическая таблица Менделеева. Позднее Менделеев сформулировал закон следующим образом: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомного веса».

Поскольку периодический закон основан прежде всего на сходстве элементов и их соединений, Менделеев не стал безоговорочно следовать принципу возрастания атомных масс. Он учитывал, что атомные массы некоторых элементов могли быть определены недостаточно точно. Даже в современной Периодической системе известны некоторые исключения в порядке возрастания атомных масс, которые обусловлены изотопным составом разных элементов.

Менделеев оставил в своей таблице пустые места для еще не открытых элементов. В конце 1870 г. Менделеев представил Русскому химическому обществу статью «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», в которой предсказал свойства неизвестных в то время элементов — аналогов бора, алюминия и кремния (названных им экабор, экаалюминий и экасилиций).

¹ ЗИНИН Николай Николаевич (1812–1880) — русский химик-органик. Впервые осуществил реакцию восстановления ароматических нитросоединений, на основе которой возникла новая отрасль промышленности — производство анилиновых красителей. Обнаружил основные свойства аминов.

Каждому элементу в Периодической системе Менделеев присвоил номер (в порядке увеличения атомной массы). Позже, благодаря развитию теории строения атома, стал понятен физический смысл порядкового номера элемента. В 1913 г., после того, как Резерфорд предложил ядерную модель строения атома, голландский физик Ван ден Брук¹ предположил, что «каждому элементу должен соответствовать внутренний заряд, отвечающий его порядковому номеру». В том же году гипотеза Ван ден Брука была подтверждена английским физиком Мозли² на основе рентгеноспектральных данных. В 1920 г. Чедвик экспериментально определил заряды ядер атомов меди, серебра и платины. Таким образом, было показано, что порядковый номер элемента совпадает с зарядом его ядра.

Менделеев сформулировал периодический закон, ничего не зная о строении атома. После появления модели строения атомного ядра было показано, что порядковый номер элемента соответствует заряду атомного ядра, и была дана **современная формулировка периодического закона**.

Свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ, находятся в **периодической зависимости** от величин заряда ядер. Заряд ядра определяет число электронов в атоме. Электроны определенным образом заселяют атомные орбитали, причем периодичность в изменении электронной конфигурации атомов отражается в периодическом изменении химических свойств элементов и их соединений.

Периодический закон не имеет количественного математического выражения. Форма отображения периодического закона — Периодическая система (таблица) элементов Д. И. Менделеева.

Периодический закон был признан одним из фундаментальных законов химии только после того, как были открыты элементы, на существование которых указывал Менделеев, и обнаружено совпадение их реальных свойств с предсказанными.

В 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран³ обнаружил в минерале вюртците новый элемент, который был назван галлием⁴. Менделеев сразу предположил, что галлий — это «экаалюминий». Дальнейшие исследования полностью подтвердили это. Как оказалось впоследствии, значение плотности галлия, предсказанное Менделеевым, было более правильным, чем то, которое Лекок де Буабодран ранее определил эксперименталь-

¹ ВАН ДЕН БРУК Антониус (1870–1926) — голландский физик. До 1903 г. занимается юридической практикой; затем его интересы переместились в область естественных наук. Основные труды связаны с изучением строения атомного ядра, изотопии.

² МОЗЛИ Генри (1887–1915) — английский физик. Исследуя характеристические рентгеновские спектры химических элементов от кальция до никеля, открыл закон, который связывает частоту спектральных линий, соответствующих характеристическому излучению элемента, с его порядковым номером.

³ ЛЕКОК де БУАБОДРАН Поль Эмиль (1838–1912) — французский химик, основные работы посвящены изучению и систематизации спектров неорганических веществ.

⁴ Галлия — латинское название Франции.

но. Лекок де Буабодран писал: «Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов господина Менделеева».

В 1879 г. шведский химик Нильсон¹ опубликовал сообщение об открытии скандия в минерале гадолините. Свойства скандия в точности соответствовали свойствам менделеевского экабора. Нильсон писал: «Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... Так подтверждаются нагляднейшим образом соображения русского химика, которые не только дали возможность предсказать существование скандия и галлия, но и предвидеть заранее их важнейшие свойства». Скандий получил название в честь родины Нильсона — Скандинавии.

В 1886 г. немецкий химик Винклер² при анализе редкого минерала аргиродита обнаружил еще один элемент, предсказанный Менделеевым, — германий. Исследование свойств нового элемента показало, что он полностью идентичен экасилицию.

С середины 80-х гг. XIX в. периодический закон был окончательно признан и положен в основу теоретической химии. Тем не менее в учении о периодичности оставались неразрешенные вопросы. Так, в Периодической таблице надо было найти место двум семействам элементов — благородных (инертных) газов и редкоземельных элементов (РЗЭ).

Предугадать существование группы благородных газов Менделеев не мог, поэтому им не нашлось места в первоначальной Периодической системе. В 1894 г., когда английские ученые Рамзай³ и Рэлей⁴ открыли элемент аргон, возникли сомнения в правильности периодического закона и Периодической системы элементов. Менделеев вначале считал аргон аллотропной модификацией азота и только в 1900 г. согласился с присутствием в Периодической системе «нулевой» группы элементов, которую заняли аргон и другие благородные (инертные) газы, открытые вслед за аргоном. Нулевая группа хорошо вписалась в Периодическую систему; инертные газы оказались элементами, находящимися между галогенами и щелочными металлами.

В 1900–1902 гг. Браунер⁵ предложил вариант размещения в Периодической таблице редкоземельных элементов (РЗЭ). По его мнению, РЗЭ составляют особую группу Периодической системы: «Подобно тому, как группа астероидов в Солнечной системе занимает целую полосу (пояс),

¹ НИЛЬСОН Ларс Фредерик (1840–1899) — шведский химик. Открыл скандий (1879), исследовал редкоземельные элементы.

² ВИНКЛЕР Клеменс Александр (1838–1904) — немецкий химик-технолог, открывший германий (1881).

³ РАМЗАЙ Уильям (1852–1916) — английский химик. Совместно с другими исследователями открыл большинство благородных газов; определил место инертных газов в Периодической системе элементов. Лауреат Нобелевской премии по химии (1904).

⁴ СТРЕТТ Джон Уильям, Лорд Рэлей (Рэйли) (1842–1919) — английский физик. Открыл совместно с Уильямом Рамзаем аргон. Лауреат Нобелевской премии по физике (1904).

⁵ БРАУНЕР Богуслав (1855–1935) — чешский химик, друг и сподвижник Менделеева. Известен работами по уточнению атомных масс элементов.

где могла бы двигаться одна из планет, точно так же редкие земли как группа элементов могли бы занять в Таблице элементов одно место, которое в других случаях отводилось бы одному элементу. ... Редкие земли (элементы) очень похожи между собой, и было бы вполне правильно их разместить в одной клетке, которая до сих пор была занята только церием. Тем самым в середине Периодической системы появится особая „интерпериодическая“ группа элементов, до какой-то степени аналогичная восьмой группе.».

Шестой период таблицы, таким образом, оказался длиннее, чем четвертый и пятый, которые, в свою очередь, длиннее, чем второй и третий периоды. В короткопериодном варианте Периодической таблицы Браунер предложил поместить все РЗЭ в одну клетку. Впоследствии эти элементы были объединены в семейство лантаноидов (лантанидов).

Периодический закон сыграл огромную роль в развитии химии и других естественных наук. Оказалось, что свойства всех элементов изменяются периодически и обнаруживают строгую взаимную обусловленность. Отсюда возникла важная научно-философская проблема — объяснение этой взаимосвязи. После открытия периодического закона стало ясно, что атомы всех элементов должны быть построены по одному принципу, и их строение должно отображать периодичность изменения свойств элементов. Таким образом, периодический закон стал важной ступенью в развитии атомно-молекулярного учения и оказал значительное влияние на разработку теории строения атома.

Менделеев — первый ученый, который сумел решить проблемы прогнозирования в химии. Это стало очевидным уже через несколько лет после создания Периодической системы, когда были открыты новые элементы, предсказанные Менделеевым. Периодический закон помог также уточнить многие свойства уже открытых элементов. Успехи атомной физики, включая ядерную энергетику и синтез искусственных элементов, стали возможными лишь благодаря периодическому закону. В свою очередь, они развили и углубили сущность периодического закона, расширили пределы Периодической системы элементов.

Периодический закон универсален. Установлено, что периодичность проявляется не только в электронном строении атома, но и в тонкой структуре атомных ядер, что говорит об общности периодического закона, который распространяется и на свойства элементарных частиц.

Со временем научное значение периодического закона не уменьшается. Он стал основой неорганической химии — используется, например, для предсказания свойств новых веществ и подбора эффективных катализаторов. Кроме того, периодический закон играет большую роль при преподавании общей и неорганической химии, позволяя четко излагать сведения обо всех известных химических элементах и выявлять закономерности изменения свойств различных элементов (на основании их положения в Периодической системе).

Вопросы

8.57. На чем основана классификация химических элементов, выбранная Менделеевым? Почему Менделеев не мог сформулировать периодический закон, используя электронные формулы атомов?

8.58. Опишите свойства галлия и германия исходя из положения в Периодической системе. Укажите для этих элементов электронную конфигурацию атома, высшую степень окисления, составы оксида, гидроксида и хлорида, отвечающие высшей степени окисления, а также физические и химические свойства простых веществ.

8.59. Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, предположите, какие вещества могут быть самыми легкими. Какое вещество должно иметь самые низкие температуру плавления и температуру кипения?

8.60. Предскажите свойства недавно искусственно синтезированного элемента с порядковым номером 114. Предположите, какие степени окисления устойчивы у этого элемента.

8.61. Приведите формулы оксидов элементов третьего периода. Как в ряду этих оксидов изменяются кислотно-основные свойства?

8.62. Приведите примеры элементов, атомные массы которых с увеличением порядкового номера возрастают немонотонно. Какие свойства этих элементов подтверждают правильность их размещения в Периодической системе?

8.8.3. Структура Периодической системы элементов

Периодическая система элементов основана на периодическом законе. В 1870 г. Менделеев назвал свою систему естественной, а в 1871 г. — периодической.

В современной Периодической системе число элементов почти вдвое больше, чем было известно в 60-х гг. XIX в., однако структура таблицы с тех пор почти не изменилась. Было опубликовано более 50 различных вариантов Периодической системы; наиболее популярными по-прежнему остаются предложенные Менделеевым короткопериодная и длиннопериодная формы.

Периодическая система состоит из **периодов** (горизонтальных рядов) и **групп** (вертикальных столбцов) элементов. В современной Периодической системе семь периодов (недавно открыт элемент 118 оганессон, стоящий в конце седьмого периода). В короткопериодном варианте Периодической системы восемь групп элементов, каждая из которых условно подразделяется на **группу А (главную)** и **группу Б (побочную)**; в длиннопери-

одном варианте Периодической системы 18 групп, причем они могут быть обозначены так же, как в короткопериодном варианте (так называемым «традиционным номером группы», т. е. от I до VIII), или пронумерованы по порядку от 1 до 18.

Номер группы в короткопериодной Периодической системе определяет число валентных электронов в атомах элементов этой группы. В подгруппах А находятся элементы, в которых идет заселение *s*- и *p*-подуровней, т. е. это *s*-элементы (группы IA и IIA или 1 и 2) и *p*-элементы (группы IIIA—VIIIA или 13—18), а в подгруппах Б — элементы, в которых заселяются *d*-подуровни, — *d*-элементы. В каждом большом периоде, начиная с четвертого, должно находиться по 10 *d*-элементов, у которых заполняются пять *d*-орбиталей. В Периодической системе должно быть 10 групп таких элементов. Однако традиционно используется нумерация групп лишь до восьми, поэтому число групп *d*-элементов расширяется за счет введения дополнительных цифр: IB — VIIIB, VIII B₀, VIII B₁ и VIII B₂. В последние годы рекомендовано нумеровать эти группы цифрами от 3 до 12. Элементы, атомы которых имеют незавершенный *d*-подуровень, часто называют **переходными элементами**. Наконец, *f*-элементы не распределены по группам; обычно их условно помещают в ячейку лантана (**лантаноиды**, или **лантаниды**) и ячейку актиния (**актиноиды**, или **актиниды**). Символы лантаноидов и актиноидов вынесены в таблице в отдельные ряды. Элементы с зарядом ядра >103, следующие за актиноидами, принято называть **трансактиноидами** или **сверхтяжелыми элементами**.

В длиннопериодной Периодической системе элементы, находящиеся в одной группе, — **полные электронные аналоги** друг друга. Внешние электронные оболочки этих элементов имеют одинаковое строение в любой степени окисления элемента. В короткопериодной Периодической системе однотипность строения внешних оболочек элементов одной группы распространяется не на все степени окисления; такие элементы иногда называют **неполными электронными аналогами**. Одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов имеет следствием сходство химических свойств. При этом в группе многие свойства (как физические, так и химические) изменяются монотонно.

Номер периода определяет число энергетических уровней, заполненных электронами, в атомах соответствующих элементов. Таким образом, у всех элементов периода одинаковое главное квантовое число *n*, характеризующее последний заполненный (внешний) энергетический уровень.

У элементов одного периода заселение (заполнение) энергетических подуровней электронами происходит последовательно в соответствии с принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда. Периодическое изменение свойств при увеличении порядкового номера элемента объясняется порядком заполнения электронами уровней и подуровней, т. е. зависит от заряда ядра атома.

Каждый период начинается элементом, в атоме которого на внешнем энергетическом уровне всего один электрон (водород или щелочной металл), и заканчивается элементом, в атоме которого этот энергетический уровень заполнен электронами полностью (благородный газ). Первый период содержит всего два элемента, второй и третий периоды — по восемь элементов (**малые периоды**). Четвертый и последующие периоды называют **большими**, так как в них есть d - и f -элементы. Четвертый и пятый периоды включают по 18 элементов, шестой и седьмой — по 32.

Каждому элементу (кроме f -элементов) в Периодической системе соответствуют определенные «координаты» — номер периода и номер группы. По этим «координатам» можно не только найти элемент в таблице Менделеева, но и построить его электронную конфигурацию; буква в номере группы определяет принадлежность элемента к s - и p -элементам или к d -элементам.

Последовательность заселения атомных орбиталей электронами можно определить с помощью правила, сформулированного в 1951 г. советским агрохимиком Клечковским¹. Это правило часто называют **правилом « $n + l$ »**. Оно отражает зависимость энергии атомных орбиталей от главного и орбитального квантовых чисел.

Согласно **правилу Клечковского**, заселение электронами энергетических уровней и подуровней в атомах (в основном состоянии) происходит в порядке увеличения суммы квантовых чисел (главного и орбитального) ($n + l$). Для каждого подуровня с одинаковыми значениями ($n + l$) первыми заселяются атомные орбитали с меньшим квантовым числом n (табл. 8.6).

Из правила Клечковского имеются исключения. У некоторых элементов еще до полного заселения s -орбиталей электроны могут появиться на d -орбиталях или вместо $4f$ -орбиталей заселять $5d$ -орбитали. Например, на $4s$ -орбитали у хрома и $5s$ -орбитали молибдена (элементы группы VIБ, или 16 соответственно) имеется только по одному электрону. Остальные пять электронов заполняют их $3d$ - и $4d$ -атомные орбитали, так как наполовину заполненные d -подуровни очень устойчивы, и электронная конфигурация $(n - 1)d^5ns^1$ оказывается для атомов хрома и молибдена более энергетически выгодной, чем $(n - 1)d^4ns^2$. Еще более устойчивы d -подуровни, заполненные электронами полностью. Поэтому для атомов меди, серебра и золота (группа IB, или 11) электронная конфигурация валентных энергетических подуровней $(n - 1)d^{10}ns^1$ более выгодна (ниже по энергии), чем $(n - 1)d^9ns^2$.

Обсудим границы таблицы Менделеева. Первый элемент Периодической системы — водород, ядро которого содержит один протон и имеет заряд $+1$. Элементов с меньшим зарядом ядра не существует. «Конец» Перио-

¹ КЛЕЧКОВСКИЙ Всеволод Маврикиевич (1900–1972) — советский агрохимик. Основное направление исследований Клечковского — применение метода меченых атомов в агрохимии; внес также вклад в физико-математическое обоснование явления периодичности.

Таблица 8.6

Иллюстрация правила Клечковского

$n + 1$	n	l	АО	$\Sigma \bar{e}$ на АО	Периоды	Число элементов в периоде
1	1	0	1s	2	1	2
2	2	0	2s	2	2	
3	2	1	2p	6		8
4	3	0	3s	2	3	
	3	1	3p	6		8
5	4	0	4s	2	4	
	3	2	3d	10		
	4	1	4p	6		18
6	5	0	5s	2	5	
	4	2	4d	10		
	5	1	5p	6		18
7	6	0	6s	2	6	
	4	3	4f	14		
	5	2	5d	10		
	6	1	6p	6		32
8	7	0	7s	2	7	
	5	3	5f	14		
	6	2	6d	10		32

дической системы пока не определен, т. е. число элементов не может быть ограничено. Получение каждого нового элемента сопряжено с большими техническими (технологическими) трудностями, однако исследования в этой области не прекращаются.

Вопросы

8.63. Каков физический смысл порядкового номера элемента в Периодической системе? Число каких элементарных частиц в атоме соответствует порядковому номеру элемента? Почему не существует элемент с нулевым порядковым номером?

8.64. Дайте определение понятия «период» на основе из теории строения атома. Как изменяются свойства элементов по периоду слева направо?

8.65. Дайте определение понятия «группа» в Периодической системе. Что можно сказать о свойствах элементов, которые входят в состав одной и той же группы?

8.66. Что обозначают буквы А и Б после номера группы? К каким группам относятся f -элементы?

8.67. В какой группе Периодической системы должен находиться водород?

8.68. В каком периоде впервые появляются d -элементы? Начиная с какого значения главного квантового числа n возможно появление у атома f -электронов?

8.69. Приведите примеры исключений из правила Клечковского. Предложите возможное объяснение этих исключений.

8.70. По «координатам» элементов в Периодической системе составьте электронные формулы их атомов: а) 4-й период, группа IIА (или 2); б) 5-й период, группа VA (или 15); в) 6-й период, группа VIБ (или 16); г) 4-й период, группа VIIIБ1 (или 9); д) 5-й период, группа IB (или 11).

8.8.4. Периодическое изменение свойств элементов

Химические и некоторые физические свойства элементов (в виде простых веществ и соединений) могут повторяться при увеличении порядкового номера элемента в Периодической системе. Это свойство называется **периодичностью** и обусловлено, в первую очередь, изменением электронного строения внешнего энергетического уровня атомов по мере увеличения порядкового номера элемента (а следовательно, заряда ядра и числа электронов в атоме).

Периодичность химических свойств проявляется в однотипности химических реакций, в которые вступают соответствующие вещества. Периодически повторяются не только сходные химические свойства, но и существенные различия этих свойств по мере увеличения порядкового номера элементов.

Некоторые физико-химические свойства атома (потенциал ионизации, атомный радиус и т. д.) количественно зависят от порядкового номера элемента, причем на соответствующих диаграммах (где на одной оси отложены порядковые номера элементов) периодически проявляются максимумы и минимумы.

Вертикальная периодичность заключается в повторяемости свойств простых веществ и соединений элементов в вертикальных столбцах Периодической системы. Это основной вид периодичности, в соответствии с которым все элементы распределены по группам. Элементы одной группы имеют однотипные электронные конфигурации. Химия элементов и их соединений обычно рассматривается на основе этого вида периодичности.

Вертикальная периодичность обнаруживается, например, в значениях энергии (потенциала) ионизации E_i (табл. 8.7): в группах s - и p -элементов величина энергии ионизации уменьшается сверху вниз.

Таблица 8.7

Первый потенциал ионизации (кДж/моль) атомов некоторых *s*- и *p*-элементов

Группа IA (или 1)	Группа IIA (или 2)	Группа VIIIA (или 18)
Li 520	Be 900	Ne 2080
Na 490	Mg 740	Ar 1520
K 420	Ca 590	Kr 1350

Горизонтальная периодичность заключается в том, что в каждом периоде наблюдается повторяемость свойств элементов. Это особенно заметно для элементов групп VIIB (или 8–10) и лантаноидов. Например, лантаноиды с четными порядковыми номерами более распространены, чем с нечетными.

Горизонтальная периодичность, связанная с периодическим изменением числа электронов на последних энергетических подуровнях, проявляется также в изменении энергии ионизации атомов (табл. 8.8). Например, энергия ионизации уменьшается при появлении на *p*-орбиталях первого электрона (ns^2np^1) и первого спаренного электрона (ns^2np^4).

Диагональная периодичность — повторяемость свойств элементов вдоль диагоналей Периодической системы. Она объясняется одновременным усилением неметаллических свойств в периодах слева направо и в группах снизу вверх. Так, литий похож на магний, бериллий на алюминий, бор — на кремний, углерод — на фосфор. Например, литий и магний образуют много алкильных и арильных соединений; бериллий и алюминий имеют близкие значения окислительно-восстановительных потенциалов; бор и кремний образуют летучие, весьма реакционноспособные молекулярные гидриды.

Диагональную периодичность не следует понимать как абсолютное сходство атомных, молекулярных, термодинамических и других свойств. Так, в соединениях литий имеет степень окисления I, а магний — степень окисления II. Однако свойства ионов Li^+ и Mg^{2+} очень близки, что проявляется, например, в малой растворимости их карбонатов и ортофосфатов.

Таблица 8.8

Характеристики атомов элементов 2-го периода

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Параметр								
Энергия ионизации E_i	520	900	801	1086	1402	1314	1680	2080
Электронная формула (валентные электроны)	$2s^1$	$2s^2$	$2s^22p^1$	$2s^22p^2$	$2s^22p^3$	$2s^22p^4$	$2s^22p^5$	$2s^22p^6$
Число неспаренных электронов	1	0	1	2	3	2	1	0

Группа \ Период	IIБ	IIIA	IVA
4	Zn	Ga	
5	Cd	In	Sn
6		Tl	

Рис. 8.20. Пример звездной периодичности

В результате «объединения» вертикальной, горизонтальной и диагональной периодичности появляется так называемая **звездная периодичность**. Например, свойства германия напоминают свойства соседних галлия, кремния, мышьяка и олова. Говорят даже о **геохимических «звездах»**, и на этом основании предсказывают присутствие элемента в минералах и рудах (рис. 8.20).

Многие свойства элементов в группах изменяются немонотонно. Такое явление называется **вторичной периодичностью**. Оно особенно характерно для элементов групп IIIA—VIIA (или 13—17). Так, германий по свойствам больше похож на углерод, чем на кремний: известно, что водородное соединение кремния силан SiH_4 реагирует с гидроксид-ионами в водном растворе с выделением водорода, а метан CH_4 и герман GeH_4 не взаимодействуют даже с избытком гидроксид-ионов.

Для элементов 4-го периода As, Se, Br, которые находятся в группах VA—VIIA (или 15—17), характерна низкая устойчивость соединений в высшей степени окисления. Так, для мышьяка получен только пентафторид, а для фосфора и сурьмы известны также пентахлориды и пентайодиды. Гексафторид селена менее устойчив, чем гексафторид серы и гексафторид теллура. Хлор(VII) и иод(VII) образуют давно известные устойчивые кислородсодержащие анионы, не проявляющие сильных окислительных свойств, а пербромат-ион, впервые полученный только в 1968 г., — очень активный окислитель.

Отклонения от периодичности связаны с появлением нового энергетического подуровня. Вторичная периодичность вызвана, в частности, относительной инертностью валентных s -электронов из-за так называемого «проникновения к ядру». Для разных подуровней при одном и том же значении главного квантового числа n электронная плотность вблизи ядра изменяется в ряду:

$$ns > np > nd > nf$$

Этим обусловлено, что для элементов, которые в Периодической системе находятся сразу после элементов с заполненным p -, d - или f -подуровнем,

характерна низкая устойчивость соединений в высшей степени окисления. Примеры таких элементов: натрий и магний, которые находятся после элементов с одним заполненным p -подуровнем, p -элементы 4-го периода от галлия до криптона — заполнен один d -подуровень, а также элементы от гафния до радона, находящиеся после лантаноидов.

Немонотонное изменение энергии ионизации в группах d -элементов объясняется увеличением заряда ядра при незначительном изменении радиуса по мере заполнения d - и f -подуровней, а также эффектом инертной пары s -электронов.

Радиус атома также находится в периодической зависимости от порядкового номера элемента (рис. 8.21). В периодах по мере увеличения заряда ядра радиусы атомов уменьшаются. Это связано с увеличением энергии притяжения внешних электронов к ядру. Наиболее существенное уменьшение атомных радиусов наблюдается у элементов малых периодов. Вниз по группам радиусы атомов, как правило, увеличиваются, так как растет число заселенных энергетических уровней. Однако изменение радиуса в группах неравномерно и менее выражено, чем в периодах. Это связано со значительным уменьшением радиусов элементов длинных периодов (так называемое d - и f -сжатие) при заполнении d - и f -орбиталей.

Небольшие размеры атомов элементов 2-го периода приводят к устойчивости кратных ковалентных связей, образованных при дополнительном перекрывании p -орбиталей, которые ориентированы перпендикулярно межъядерной оси. Так, диоксид углерода, молекула которого содержит две

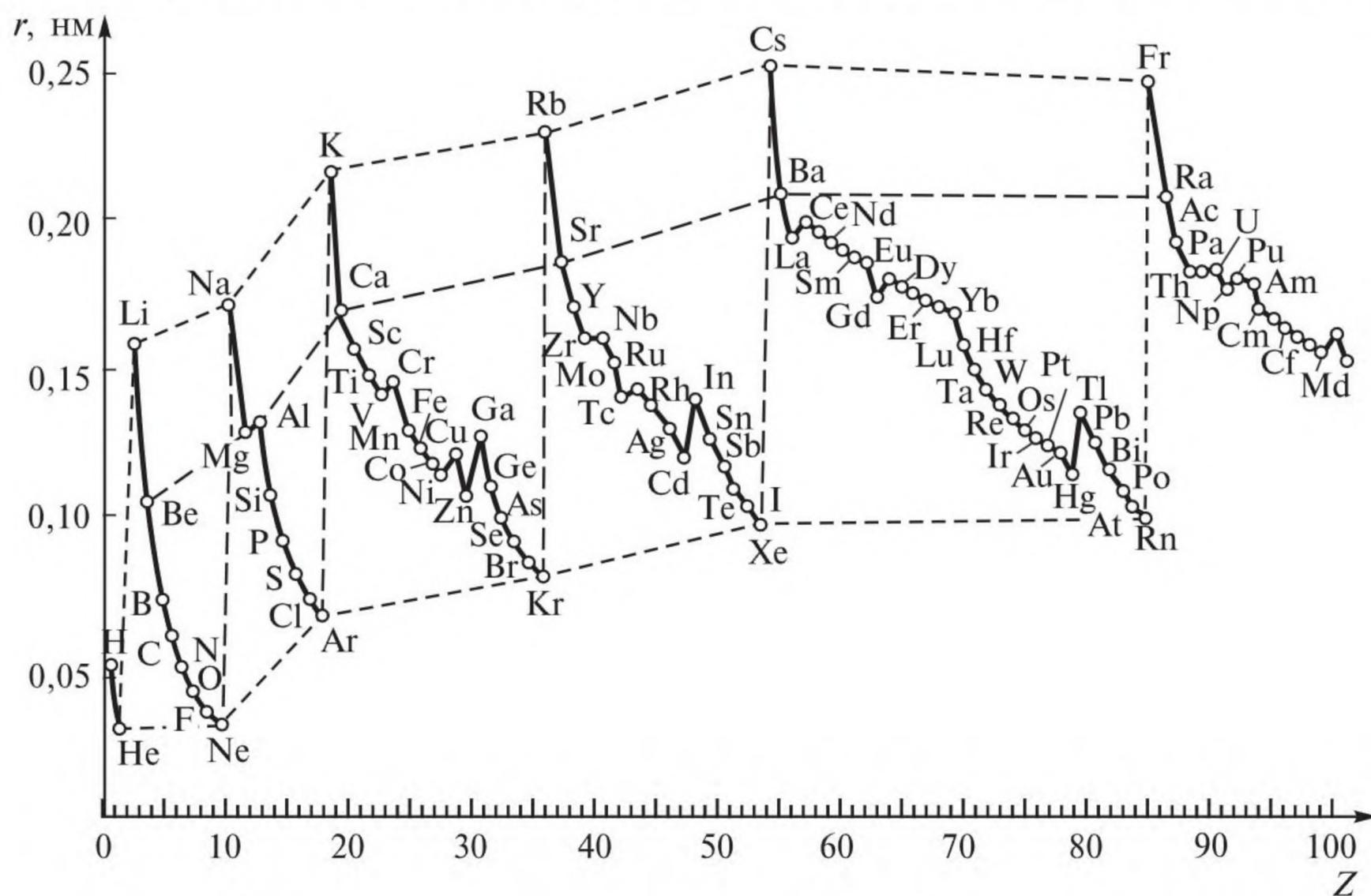


Рис. 8.21. Зависимость атомного радиуса r от порядкового номера элемента Z

двойные связи, — газ и существует в виде мономерных молекул, а диоксид кремния — кристаллический полимер с одинарными связями Si—O. При комнатной температуре азот существует в виде устойчивых молекул N₂, в которых атомы азота соединены прочной тройной связью. Белый фосфор состоит из молекул P₄, а черный фосфор образует полимерную структуру (обе эти модификации фосфора не содержат кратных связей). Вероятно, для элементов 3-го периода образование нескольких одинарных связей выгоднее, чем одной кратной. Вследствие дополнительного перекрывания *p*-орбиталей для углерода и азота характерны плоскотреугольные анионы CO₃²⁻ и NO₃⁻, а для кремния и фосфора более устойчивы тетраэдрические анионы SiO₄⁴⁻ и PO₄³⁻.

Формы, в которых элементы встречаются в природе, определяются их химическими свойствами. В 1923 г. Гольдшмидт¹ сформулировал **основной закон геохимии**: общая распространенность элемента зависит от свойств атомного ядра, а характер распространения — от свойств наружной электронной оболочки атома. Таким образом, распространенность элементов в природе также связана с периодическим изменением их свойств.

Атомную или массовую долю каждого элемента (в %) в земной коре (литосфере, гидросфере, атмосфере и биосфере) русский геохимик Ферсман² предложил называть **кларком** в честь американского геохимика Кларка³, который в 1889 г. вычислил распространенность многих химических элементов.

Большую часть массы земной коры составляют кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и водород. Атомные кларки других элементов не превышают 1%. Элементы с кларками менее 0,01% называют **редкими**, а элементы, практически не способные образовывать собственные минералы, — **рассеянными**.

Менделеев еще в 1869 г. одновременно с периодическим законом сформулировал *правило*: элементы с малыми атомными весами более распространены на Земле, чем тяжелые элементы. Позднее обнаружили, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и четными атомными массами. Можно отметить, что наиболее распространены элементы с порядковыми номерами от 22 до 28 (для них энергия связи нуклонов в ядре максимальна), а также элементы, в ядрах которых количество протонов и нейтронов соответствует «ма-

¹ ГОЛЬДШМИДТ Виктор Мориц (1888–1947) — норвежский геохимик, один из основоположников геохимии и кристаллохимии. Разработал геохимическую классификации элементов, сформулировал закон изоморфизма (названный впоследствии его именем).

² ФЕРСМАН Александр Евгеньевич (1883–1945) — русский геохимик и минералог, один из основоположников геохимии.

³ КЛАРК Франк Уиглсуорт (1847–1931) — американский геохимик. Разработал метод расчета среднего химического состава земной коры.

гическим числам» 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 (гелий, кислород, кремний, кальций, свинец).

Вопросы

8.71. Какие электроны в атоме наиболее слабо связаны с ядром и почему? Как число этих электронов связано с химическими свойствами элемента?

8.72. Почему в группах Периодической системы по мере увеличения заряда ядра радиусы атомов также, как правило, увеличиваются?

8.73. Почему в пределах одного периода энергия ионизации изменяется немонотонно?

8.74. Почему первая энергия ионизации атомов бора и кислорода (8,30 и 13,62 эВ соответственно) меньше, чем у бериллия и азота (9,32 и 14,53 эВ соответственно)?

8.75. Среди элементов с порядковыми номерами 1–20 укажите элементы с металлическими и неметаллическими свойствами. Назовите среди этих элементов самый активный металл и самый активный неметалл.

8.76. Как в ряду элементов 2-го периода (от лития до фтора) изменяется восстановительная и окислительная способность атомов, т. е. их склонность отдавать и принимать электроны? Изменяется ли подобным образом восстановительная и окислительная способность атомов элементов 3-го периода (от натрия до хлора)?

8.77. Как проявляется диагональная периодичность: а) для бора и кремния, б) для углерода и фосфора?

8.78. Предположите, как изменяются радиусы атомов и ионов в рядах: а) F^- , Cl^- , Br^- ; б) Na , Mg , Al ; в) Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} .

9 Химическая связь

9.1. Развитие представлений о валентности и химической связи. Классические модели химической связи

Теория химической связи объясняет, почему атомы способны объединяться в более крупные частицы (молекулы и ионы) и позволяет сравнивать устойчивость этих частиц. Используя теорию химической связи, можно предсказать состав и строение различных соединений. Любые превращения веществ в ходе химических реакций сопровождаются разрывом одних химических связей и образованием других.

Химическая связь обеспечивает устойчивость многоатомной частицы или кристалла как целого. Образование химической связи обусловлено преимущественно электростатическим взаимодействием между заряженными частицами — катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы межъядерного и межэлектронного отталкивания. На некотором расстоянии между атомами эти силы уравниваются друг друга — образуется устойчивая многоатомная частица (молекула или ион).

Ученые впервые попытались количественно охарактеризовать химическую связь в первой половине XIX в., когда при изучении органических веществ стало использоваться понятие **валентности**. Оно было основано на **законе эквивалентности**, согласно которому в химическом соединении одна весовая часть одного элемента может быть заменена строго определенным весовым количеством другого элемента. В 50-е гг. XIX в. Одлинг установил, что закон эквивалентности применим не только к отдельным атомам, но и к органическим радикалам. В 1852 г. английский химик-органик Эдуард Франкленд¹ впервые получил металлоорганические соединения, содержащие цинк и олово, и установил, что атомы разных металлов могут присоединять разное число органических радикалов. Исследуя другие органические соединения, Франкленд обнаружил, что в них число атомов, приходящихся на один атом азота, фосфора, мышьяка или сурьмы, равно трем или пяти. Следовательно, существует некая «соединительная сила», которую Франкленд и назвал валентностью.

¹ ФРАНКЛЕНД Эдуард (1825–1899) — английский химик. Заложил основы учения о валентности; впервые получил органические производные цинка, олова, ртути, бора и лития; ввел термин «металлоорганические соединения».

Немецкий ученый Кекуле¹ в 1856–1857 гг. выделил четыре группы химических элементов:

- одноосновные (или одноатомные): H, Cl, Br, K
- двухосновные (или двухатомные): O, S
- трехосновные (или трехатомные): N, P, As
- четырехосновные (или четырехатомные): C.

Кекуле исходил из того, что в простейших соединениях атом углерода всегда связан с четырьмя атомами одноатомного элемента или с двумя атомами двухатомного элемента. Через 10 лет термин «атомность» был заменен термином «валентность».

Таким образом, под валентностью элемента стали понимать число атомов водорода (или других атомов, эквивалентных водороду), способных образовывать химическую связь с одним атомом этого элемента или замещать этот атом. Теория валентности позволила изображать молекулы структурными формулами.

В 80-х гг. XX в. Татевский² разработал современный вариант классической теории валентности. В настоящее время валентность как понятие употребляется в двух значениях: *ковалентность* и *эквивалентность*. **Ковалентность** элемента равна числу ковалентных связей атома в соединении. **Эквивалентность** определяется числом передаваемых элементом электронов или протонов при образовании соединения. Например, в молекуле H₂O₂ ковалентность атома кислорода 2, а эквивалентность – 1.

Первые работы о природе валентности и химической связи принадлежат Берцелиусу. Однако понимание природы химической связи появилось только после открытия электрона и разработки электронной теории строения атома.

В 1899 г. немецкий химик Абегг³, основываясь на идее сродства атомов к электрону, ввел понятие **полярной валентности**, или **электровалентности**, ионов, которая определяется их зарядом. Абегг предположил, что максимальная положительная или отрицательная валентность элемента связана с его положением в Периодической системе. Для любого элемента сумма модулей противоположных по знаку валентностей равна 8. Эти представления легли в основу современного понятия **степени окисления**.

В 1907 г. русский ученый и революционер Морозов⁴ предположил, что образование химической связи может происходить путем обобщест-

¹ КЕКУЛЕ Фридрих Август (1829–1896) — немецкий химик. Одним из первых указал на способность атомов углерода соединяться друг с другом в длинные цепи; разработал теорию многоатомных радикалов. Основные работы посвящены теоретической химии.

² ТАТЕВСКИЙ Владимир Михайлович (1914–1999) — советский химик. Разработал основы классической теории строения химических соединений. Решил ряд фундаментальных и прикладных задач спектроскопии органических соединений, термохимии и термодинамики ракетных топлив.

³ АБЕГГ Рихард Вильгельм Генрих (1869–1910) — немецкий химик, заложил основы электронных представлений о валентности.

⁴ МОРОЗОВ Николай Александрович (1854–1946) — русский революционер-народник. Известен как писатель, поэт и автор работ в различных областях естественных и общественных наук.

вления пар электронов. Идею Морозова подтвердил в 1916 г. расчетами Льюис, который заметил, что атомы благородных газов обладают особо устойчивой восьмиэлектронной внешней оболочкой (так называемый *октет электронов*; атом гелия имеет устойчивую двухэлектронную внешнюю оболочку). У атомов других элементов на внешней оболочке меньше восьми валентных электронов (неполный октет). По Льюису, наиболее энергетически устойчивы молекулы, в которых вокруг каждого атома создается октет электронов. Химическая связь возникает при объединении (спаривании) валентных электронов двух атомов. Таким образом, пары электронов химической связи одновременно принадлежат октетам двух соседних атомов (говорят, что электроны обобществлены, или поделены между атомами связи). Связь между двумя атомами может осуществляться одной, двумя или тремя **связывающими парами** электронов. Такую связь называли **ковалентной** (*от лат. со-* — приставки, обозначающей совместность, и *valentia* — сила).

В том же 1916 г. немецкий физик Коссель¹ предположил, что все молекулы состоят из заряженных ионов, взаимодействие между которыми приближенно подчиняется закону Кулона². Атомы стараются приобрести 8-электронную оболочку, отдавая лишние электроны (и превращаясь в катионы) или дополняя свою оболочку электронами до октета (при этом образуются анионы). Таким образом, в реакциях атомы передают электроны друг другу, образуя разноименные ионы электростатически притягиваются — между ними возникает химическая связь. Гипотеза Косселя легла в основу модели **ионной** связи.

Согласно современным представлениям, все химические связи имеют единую природу, и тип связи определяется лишь распределением электронной плотности между взаимодействующими атомами. При образовании **ионной** связи электронная плотность полностью смещена к одному из атомов. Если же электронная плотность сосредоточена в основном в пространстве между атомами, связь называют **ковалентной**. В случае **металлической** связи электронная плотность распределена по всему кристаллу. Тип связи во многом определяется способностью атомов удерживать общую (поделенную) электронную пару. Для оценки способности атомов элемента притягивать к себе электроны американский ученый Полинг предложил использовать количественный параметр — так называемую *электроотрицательность элемента*. В 1932 г. он составил **шкалу электроотрицательности** (шкала Полинга) на основе рассчитанных по термохимическим данным энергий связей. Полинг считал, что чем больше разность значений электроотрицательности элементов, тем прочнее связь между соответствующими атомами.

¹ КОССЕЛЬ Вальтер (1888–1956) — немецкий физик. В 1916 г. выдвинул гипотезу, которая легла в основу теории ионной связи и гетеровалентности.

² КУЛОН Шарль Огюстен де (1736–1806) — французский физик, исследователь электромагнитных и механических явлений. Именем Кулона названы единица электрического заряда и закон о взаимодействии электрических зарядов.

Предложено несколько шкал электроотрицательностей, которые основаны на данных о геометрии молекул, эффективном заряде ядра и ковалентном радиусе атома. Широкое применение нашла шкала Оллреда¹ и Рохова² (см. приложение на сайте издательства). В этой шкале электроотрицательность определяется как сила, которая действует на электрон, удаленный от ядра на расстояние ковалентного радиуса.

Американский химик Малликен³ определил электроотрицательность χ как полусумму сродства атома к электрону A_e и потенциала ионизации E_i атома.

$$\chi = 1/2(E_i + A_e)$$

Значения электроотрицательности по Малликену называют **абсолютными электроотрицательностями**.

Более точно описать химическую связь позволили методы квантовой механики. В 1927 г. после решения уравнения Шрёдингера физики-теоретики объяснили образование молекулы H_2 . Вскоре стал понятен и механизм образования связей в более сложных частицах. Для количественного описания ковалентной связи было предложено два метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Вопросы

9.1. Согласно правилу Лорана⁴, общее число атомов элементов с нечетной валентностью в органических соединениях должно быть четным. Как это можно объяснить, используя теорию химической связи?

9.2. Как изменялось понятие валентности во второй половине XIX в. и в XX в.? Каков современный смысл понятия валентности?

9.3. Теории ионной связи Косселя и ковалентной связи Льюиса появились в один и тот же год; методы валентных связей и молекулярных орбиталей также были созданы почти одновременно. Как это можно объяснить?

9.4. Можно ли считать, что развитие расчетных (квантовомеханических) методов в химии делает ее чисто теоретической наукой?

¹ ОЛЛРЕД Альберт Льюис (род. в 1931 г.) — американский химик.

² РОХОВ Евгений Георгиевич (Рочоу Юджин Джордж) (1909–2002) — американский химик. Основные работы посвящены химии кремнийорганических соединений.

³ МАЛЛИКЕН Роберт Сандерсон (1896–1986) — американский химик, один из создателей метода молекулярных орбиталей. При участии Малликена было написано несколько поколений компьютерных программ, с помощью которых проводились неэмпирические расчеты различных соединений.

⁴ ЛОРАН Огюст (1807–1853) — французский химик. Впервые получил некоторые органические соединения; создал теорию ядер; сформулировал правило четности.

9.2. Параметры химической связи

Свойства свободных атомов при образовании из них единой частицы (молекулы или иона) существенно изменяются; в частности, это касается радиусов атомов и их энергии. Происходит также перераспределение электронной плотности — вероятность нахождения электронов в пространстве между связанными атомами повышается.

Межъядерное расстояние между атомами, образующими химическую связь, называется **длиной связи** r_0 (рис. 9.1). Расстояние между связанными атомами всегда меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов:

$$r_0(\text{A—B}) < r(\text{A}) + r(\text{B})$$

Например, радиус атома водорода составляет 53 пм, атома фтора — 71 пм, а длина связи Н—F в молекуле HF равна 92 пм.

Зная расстояния между атомами в простых веществах, нередко можно предсказывать длину связи в молекулах соединений, содержащих эти атомы. Например, в алмазе расстояние между атомами углерода 154 нм, а в молекуле хлора длина связи Cl—Cl 199 пм. Найдем полусумму расстояний между атомами углерода и хлора в этих веществах, получим 177 пм; это совпадает с экспериментально измеренной длиной связи C—Cl в молекуле CCl₄. Однако встречаются исключения. Например, в простых веществах водороде и броме присутствуют двухатомные молекулы; расстояние между атомами в молекулах H₂ и Br₂ составляет 74 и 228 пм соответственно. Полусумма этих чисел равна 151 пм, однако длина связи в молекуле бромоводорода HBr 141 пм, что заметно меньше.

Межатомное расстояние существенно уменьшается при образовании кратных связей. Чем выше кратность связи, тем эта связь короче (табл. 9.1).

Ковалентная связь характеризуется **валентным углом**; это угол между прямыми, соединяющими ядра связанных атомов. Валентные углы нельзя узнать по формуле частицы (молекулы или иона). Например, в сульфат-ионе SO₄²⁻ валентный угол между связями S—O 109,5°, в тетрахлооропалладат(II)-ионе [PdCl₄]²⁻ 90°. Валентные углы определяют экспериментально при структурных исследованиях химических соединений. Оценочные значения валентных углов можно получить также теоретически исходя из электронного строения соответствующей частицы. Совокупность длин связей и ва-

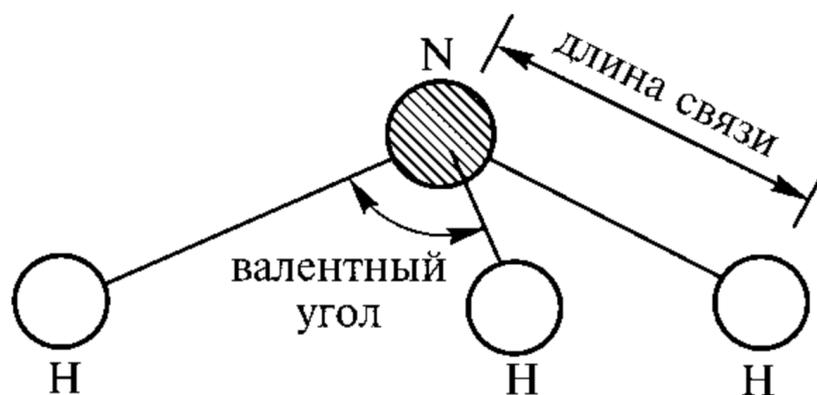


Рис. 9.1. Параметры химической связи в молекуле аммиака NH₃

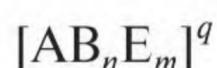
Таблица 9.1

Длины некоторых одинарных и кратных связей

Связь	Длина, пм	Связь	Длина, пм
C–C	154	C–O	143
C=C	133	C=O	123
C≡C	131	C≡O	113

лентных углов определяет **пространственную конфигурацию** (пространственное строение) частицы.

Для предсказания пространственной конфигурации частиц можно использовать **теорию взаимного отталкивания электронных пар**, разработанную канадским ученым Гиллеспи¹. Согласно модели Гиллеспи рассмотрим геометрию частицы (молекулы или иона) с формулой



где А — центральный атом, В — концевой (периферический) атом (заместитель, лиганд), Е — неподеленная пара электронов (не участвующая в образовании ковалентной связи), q — заряд частицы. Из-за межэлектронного отталкивания электронные пары валентной оболочки центрального атома А (n связывающих пар и m неподеленных пар) расположены на максимальном расстоянии друг от друга. Таким образом, геометрическая форма (или просто «геометрия») частицы определяется суммой $n + m$ (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Геометрия частиц с разным числом электронных пар ($m + n$)

$n + m$	Геометрия частицы
2	Линейная
3	Плоскотреугольная
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр
7	Одношапочный октаэдр (или пентагональная бипирамида)
8	Квадратная антипризма
9	Трехшапочная тригональная призма
10	Двухшапочная квадратная антипризма
11	Икосаэдр без вершины
12	Икосаэдр

¹ ГИЛЛЕСПИ Роналд Джеймс (род. в 1924 г.) — канадский физикохимик.

В рамках этой модели должны выполняться следующие требования:

- пары валентных электронов центрального атома, в том числе не участвующих в образовании связей, должны располагаться как можно дальше друг от друга
- на неподеленную электронную пару приходится бóльший объем, чем на связывающую
- чем меньше электроотрицательность центрального атома и чем больше электроотрицательность периферического атома, тем меньший объем занимает связывающая электронная пара
- электронные пары двойных и тройных связей занимают бóльший объем, чем электронные пары одинарных связей.

Чтобы подсчитать общее число электронных пар (связывающих и неподеленных), находят сумму валентных электронов центрального атома и электронов, поступающих от периферических атомов, затем прибавляют или вычитают общий заряд частицы. При этом считают, что от периферических атомов элементов VIIA-группы (а также водорода) поступает по одному электрону; от атомов халькогенов — по два электронов; от атома азота — три электрона. Полученную сумму делят на два и вычитают число двойных связей.

Химическая связь между атомами образуется только в том случае, если это энергетически выгодно, т. е. когда силы притяжения преобладают над силами отталкивания. При образовании связи потенциальная энергия атомов уменьшается. На расстоянии, равном длине связи r_0 , суммарная энергия связанных атомов минимальна (рис. 9.2). Отсюда следует, что при образовании связи энергия выделяется, а при разрыве связи поглощается, т. е. затрачивается. Энергия, необходимая для разрыва связи (и удаления связанных атомов друг от друга на расстояние, при котором прекращается их взаимодействие), называется **энергией связи** E_0 . Для двухатомных молекул **энергия связи** определяется как энергия диссоциации молекулы на атомы. Она может быть измерена экспериментально.

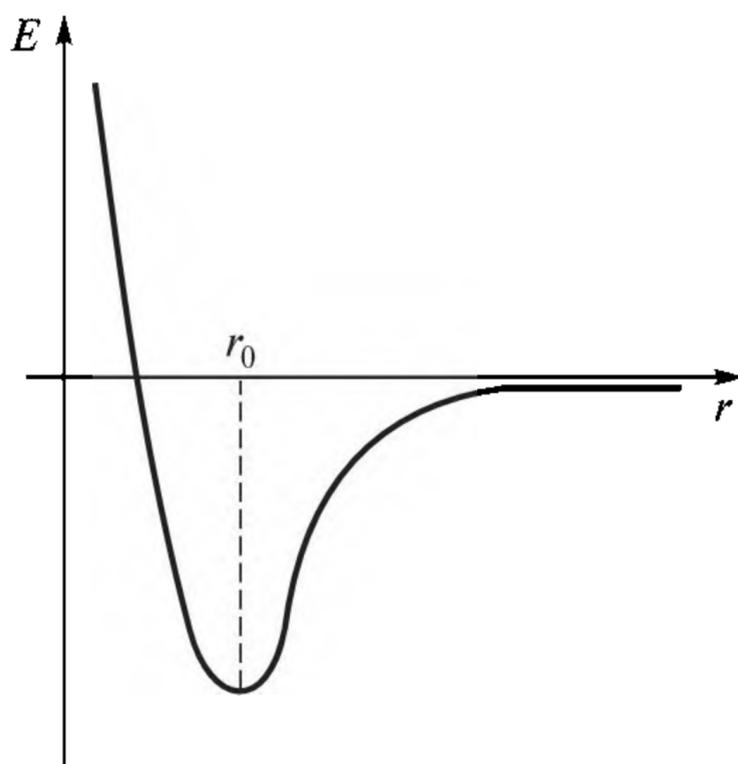
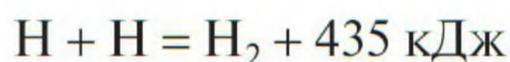
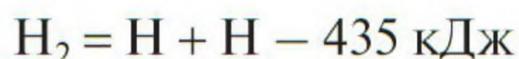


Рис. 9.2. Зависимость энергии двухатомной молекулы E от расстояния между атомами r

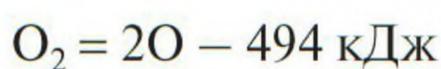
В молекуле водорода, которая состоит из двух атомов, энергия связи Н—Н численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы Н₂ из атомов Н:



Такое же количество энергии нужно затратить, чтобы разорвать связь Н—Н:



В случае многоатомных молекул об энергии связи можно говорить весьма условно; это энергия, как правило, гипотетического процесса, в ходе которого происходит разрыв только рассматриваемой связи, а все остальные связи остаются без изменений. Если в молекуле содержится несколько одинаковых связей (например, связи О—Н в молекуле воды), энергию этих связей можно рассчитать, используя закон Гесса. Энергия разложения воды на простые вещества, а также энергия диссоциации молекул диводорода и диоксида кислорода на атомы известны:



В двух молекулах воды имеется четыре связи О—Н; рассчитаем энергию связи:

$$E(\text{O—H}) = \frac{2 \cdot 432 + 494 + 484}{4} = 460,5 \text{ кДж}$$

Для молекулы состава АВ_n энергетические затраты на последовательный отрыв атомов В не всегда одинаковы (см. данные для метана, приведенные в табл. 9.3).

Обычно энергию связи А—В в АВ_n оценивают как среднее арифметическое последовательных стадий. Рассчитаем энергию связи С—Н.



$$E_0(\text{C—H}) = 1649/4 = 412 \text{ кДж}$$

Чем выше энергия связи, тем связь прочнее (сильнее). Связь считается сильной, если энергия диссоциации превышает 500 кДж (например, для N₂ 942 кДж/моль), слабой — энергия меньше 100 кДж (например, для

Таблица 9.3

Энергия диссоциации (отрыва) атомов водорода в метане

Переход	CH ₄ → CH ₃	CH ₃ → CH ₂	CH ₂ → CH	CH → C
Энергия, кДж/моль	427	368	519	335

Таблица 9.4

Длина и энергия связи в молекулах галогеноводородов

Молекула	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи r_0 , пм	92	128	141	160
Энергия связи E_0 , кДж/моль	565	431	364	217

NO_2 69 кДж/моль). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия < 15 кДж/моль, считают, что химическая связь не образуется (например, в случае Хе), а происходит **межмолекулярное взаимодействие**. Прочность связи обычно уменьшается с увеличением межатомного расстояния (табл. 9.4).

Одинарная связь всегда слабее, чем кратные связи (двойная и тройная) между одними и теми же атомами (табл. 9.5).

Полярность связи — это качественная оценка перераспределения электронной плотности в пространстве вблизи ядер атомов, образующих связь, по сравнению со свободными атомами. Она зависит от разности значений электроотрицательности связываемых атомов. Напомним, что электроотрицательность была введена для характеристики способности атома в молекуле притягивать электроны. Если в двухатомной молекуле А—В электроны, образующие связь, притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, атом В считается более электроотрицательным.

Предложено более 10 способов расчета электроотрицательности. Результаты могут различаться, но порядок расположения элементов по возрастанию электроотрицательности сохраняется неизменным. Самый электроотрицательный элемент — фтор, самую низкую электроотрицательность (среди нерадиоактивных элементов) имеет цезий. Чем больше разность электроотрицательностей двух атомов, тем более полярная связь между ними.

В зависимости от того, как перераспределяется электронная плотность при образовании связи, различают несколько типов связи. Предельный случай полярной связи наступает при полном переходе электрона от одного атома к другому — образуются два иона, между которыми возникает **ионная связь**. Итак, два атома могут образовать ионную связь, если электроотрицательности этих атомов различаются значительно. В молекулах простых веществ значения электроотрицательности у всех атомов равны,

Таблица 9.5

Энергии некоторых простых и кратных связей

Связь	Энергия связи E_0 , кДж/моль	Связь	Энергия связи E_0 , кДж/моль
C—C	343	C—O	351
C=C	615	C=O	711
C≡C	812	C≡O	1096

и связь в них называется **неполярной ковалентной**. Чаще всего встречается **полярная ковалентная** связь; она образуется при небольших различиях электроотрицательностей атомов связи.

С целью количественной оценки полярности (ионности) связи удобно использовать так называемые **эффективные заряды** связываемых атомов. Для этого находят разность между числом электронов, принадлежащих атому в химическом соединении, и числом электронов свободного атома. Атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее. Поэтому электроны оказываются к нему ближе, и он получает некоторый отрицательный заряд, который и называют эффективным, а у второго атома появляется равный по модулю положительный заряд. Если связывающие электроны принадлежат обоим атомам в равной степени, эффективный заряд на этих атомах равен нулю. В ионных соединениях эффективный заряд совпадает с зарядом иона. В других случаях эффективные заряды могут иметь любые значения, часто нецелочисленные.

Распределение зарядов на атомах в молекуле можно оценить, используя все ту же шкалу электроотрицательности. Для определения заряда на связанных атомах было разработано несколько экспериментальных методов. Для двухатомных молекул охарактеризовать полярность связи и определить эффективные заряды атомов можно путем измерения **дипольного момента связи** (векторной величины, направленной от положительно заряженного конца молекулы к отрицательно заряженному):

$$\mu = qr_0$$

где q — заряд полюса диполя, равный для двухатомной молекулы эффективному заряду, r_0 — межъядерное расстояние. На основании измерений дипольного момента было установлено, что в молекуле HCl на атоме водорода положительный заряд равен 0,2 элементарного заряда¹, а заряд атома хлора по абсолютной величине такой же, но отрицательный. Поэтому связь H—Cl на 20% ионная. В хлориде натрия NaCl степень ионности связи 90%.

Вопросы

9.5. На основании положения элементов в Периодической системе и строения их атомов объясните, почему в ряду Cl₂, Br₂, I₂ длина связи увеличивается.

9.6. Почему длины кратных связей меньше, чем одинарных?

9.7. Как изменяется длина, энергия и полярность связи в ряду H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te?

9.8. Почему с увеличением межатомного расстояния энергия связи обычно уменьшается?

¹ Элементарный заряд по модулю равен зарядам протона и электрона ($q_e = q_{p^+} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

9.9. Эффективные заряды на атоме хрома в CrCl_2 , CrCl_3 и K_2CrO_4 равны +1,9, +1,3 и +0,2 соответственно. Объясните, почему эффективный заряд на атоме элемента не совпадает со степенью окисления.

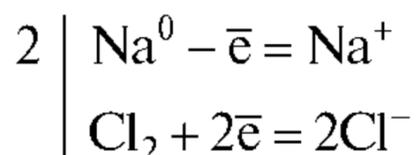
9.10. Используя модель Гиллеспи, определите геометрию молекулы соединения POCl_3 .

9.3. Ионная связь

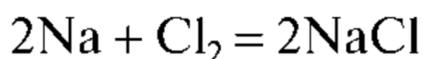
При образовании химической связи может существенно измениться электронная плотность связываемых атомов (по сравнению со свободными атомами). В предельном случае это приводит к образованию заряженных частиц — **ионов** (*от греч.* ион — идущий).

Если атом теряет один или несколько электронов, он превращается в положительный ион — **катион** (*от греч.* катион — идущий вниз), например H^+ , Li^+ , Ba^{2+} . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы — **анионы** (*от греч.* анион — идущий вверх), например H^- , F^- , S^{2-} .

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. Возникающая между ними связь называется ионной. **Ионная связь** — это химическая связь, образованная под действием электростатического притяжения между катионами и анионами. Механизм образования ионной связи можно рассмотреть на примере хлорида натрия NaCl : атом щелочного металла легко отдает электрон, а атом галогена — легко его присоединяет; при этом возникают катион натрия и хлорид-анион.



Ионы Na^+ и Cl^- благодаря электростатическому притяжению образуют кристаллы поваренной соли NaCl .



Ионная связь (как и любая другая связь) возникает только в том случае, если она энергетически выгодна. Для этого необходимо, чтобы сумма энергии ионизации E_i (при образовании катиона), сродства к электрону A_e (при образовании аниона) и энергии кристаллической решетки была отрицательной.

Образование ионной связи (и любой другой связи) сопровождается уменьшением энергии системы.

Вследствие этого ограничения ионная связь образуется только между атомами активных металлов (элементы групп IA и IIA, некоторые элементы группы IIIA и некоторые переходные элементы) и активных неметаллов (галогены, халькогены, азот).

Взаимодействие между катионами и анионами происходит одновременно во всех направлениях, поэтому ионную связь считают **ненаправленной**. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот; поэтому говорят, что ионные связи **ненасыщены**. Число связей между ионами в твердом (кристаллическом) состоянии ограничивает лишь размеры кристалла. «Молекулой» ионного соединения следует считать весь кристалл. Любой ион стремится окружить себя максимальным числом противоположных ионов, но в ионных кристаллах число ближайших соседей любого иона ограничено и равно **координационному числу (КЧ)** иона.

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно считают ионными, полного перехода электронов от одного атома к другому не происходит, и часть электронной плотности остается обобществленной. Так, во фториде лития связь на 80% ионная, а на 20% ковалентная. Поэтому правильнее говорить о степени ионности (полярности) ковалентной связи. Считают, что при разности электроотрицательностей элементов, равной 2,1, степень ионности связи составляет 50%. При большей разности электроотрицательностей соединение можно считать ионным.

Ионная (электростатическая) модель химической связи широко используется при описании свойств многих веществ, в первую очередь соединений щелочных и щелочноземельных металлов с неметаллами. Согласно *электростатической модели*, эти соединения построены из несжимаемых заряженных сфер — катионов и анионов, которые располагаются таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальны, а силы отталкивания минимальны.

В электростатической модели связи используется понятие **ионного радиуса**, который равен сумме радиусов соседних катиона и аниона, т. е. межъядерному расстоянию; это и есть длина ионной связи r_0 .

$$r_0 = r_+ + r_-$$

При этом остается неясным, где следует провести границу между катионом и анионом, поскольку чисто ионной связи не существует и всегда имеется некоторое перекрывание электронных облаков. Чтобы найти ионный радиус, экспериментально определяют распределение электронной плотности между двумя атомными ядрами и межъядерное расстояние делят не пополам, а в том месте, где электронная плотность минимальная (рис. 9.3).

Размер иона зависит от многих факторов. Заметное влияние на размер иона оказывает его координационное число. Это хорошо видно на примере иона Ag^+ : его ионный радиус равен 81, 114 и 129 пм для разных координационных чисел 2, 4 и 6 соответственно. Поэтому сравнение ионных радиусов можно проводить только при одинаковом координационном числе (КЧ). При постоянном заряде иона с ростом порядкового номера элемента (а следовательно, и заряда ядра) в периоде ионный радиус уменьшается.

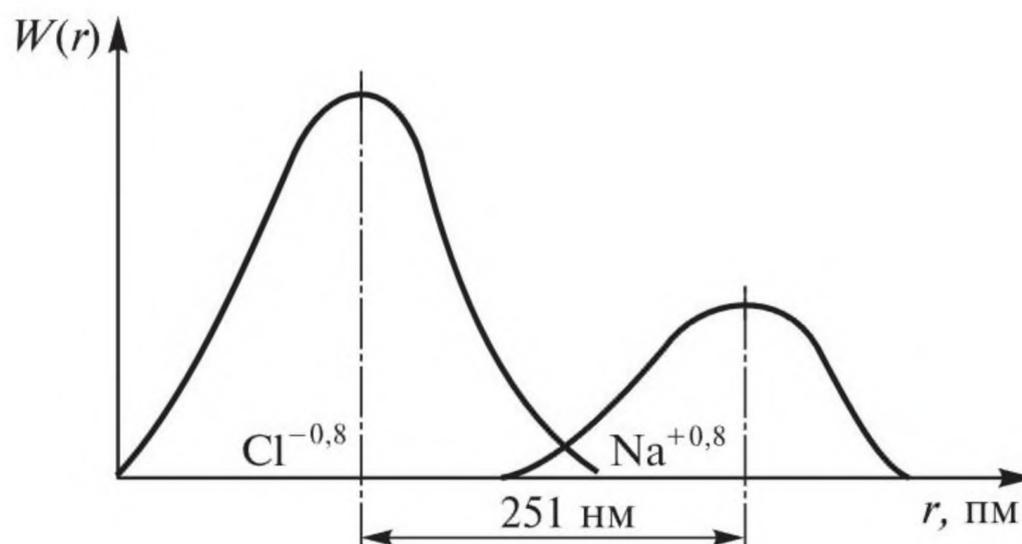


Рис. 9.3. Распределение электронной плотности W при образовании ионной связи в NaCl (r — межатомное расстояние)

Это особенно хорошо заметно в ряду лантаноидов, где ионные радиусы монотонно изменяются от 117 пм для (La^{3+}) до 100 пм (Lu^{3+}) при КЧ = 6. Это явление называют *лантанидным сжатием*. В группах Периодической системы сверху вниз ионные радиусы увеличиваются по мере возрастания числа заселенных энергетических уровней. Однако для d -элементов четвертого и пятого периодов вследствие лантанидного сжатия происходит уменьшение ионного радиуса (например, от 73 пм у Zr^{4+} до 72 пм у Hf^{4+} при КЧ = 4). В периодах слева направо происходит заметное уменьшение ионного радиуса, что связано с усилением притяжения электронов к ядру при одновременном увеличении заряда ядра и заряда самого иона, например радиусы ионов с КЧ = 6: Na^+ 116 пм, Mg^{2+} 86 пм, Al^{3+} 68 пм. По этой же причине увеличение заряда иона приводит к уменьшению ионного радиуса: Fe^{2+} 77 пм, Fe^{3+} 63 пм, Fe^{6+} 39 пм (КЧ = 4).

Структура ионного соединения, отвечающая максимальному притяжению между разноименными ионами и минимальному отталкиванию одноименных ионов, во многом определяется соотношением ионных радиусов катиона и аниона (табл. 9.6). Это следует из геометрических свойств соответствующих фигур.

Энергия связи ионного соединения — это энергия, которая выделяется при его образовании из бесконечно удаленных друг от друга ионов в газовой фазе. На электростатическое взаимодействие приходится около 90% общей энергии связи (10% — вклад квантовомеханического взаимодействия).

Таблица 9.6

Примеры ионных соединений

Отношение r_+/r_-	КЧ катиона	Геометрия	Примеры
0,225–0,414	4	Тетраэдрическая	ZnS, CuCl, CdS
0,414–0,732	6	Октаэдрическая	NaCl, LiCl, KBr
0,732–1,000	8	Кубическая	CsCl, CaS, NH_4Cl
> 1,000	12	Додекаэдрическая	Не обнаружены

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

$$E(\text{притяжения}) = \frac{q^+ q^-}{4\pi r \epsilon}$$

где q^+ и q^- — заряды взаимодействующих ионов, r — расстояние между ними, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. Поскольку один из ионов несет отрицательный заряд, энергия притяжения также отрицательна (рис. 9.4).

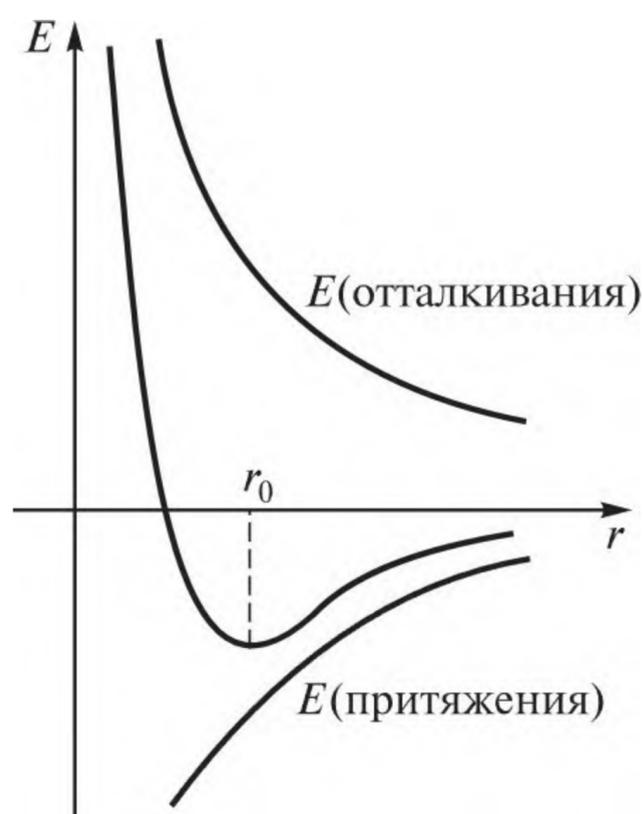


Рис. 9.4. Зависимость энергии ионного взаимодействия E от расстояния r между ионами

Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения разноименных точечных зарядов должна стать бесконечно большой. Однако ионы нельзя считать точечными зарядами: при их сближении возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. Энергия отталкивания ионов описывается **уравнением Борна**¹:

$$E(\text{отталкивания}) = \frac{B}{r^n}$$

где B и n — некоторые константы. Среднее значение n (так называемого «показателя отталкивания») близко к 9 и зависит от типа электронной оболочки иона (табл. 9.7). Для кристалла, состоящего из ионов разного типа, нужно найти среднее значений n для этих ионов, например для LiCl:

$$n = (5 + 9)/2 = 7$$

¹ БОРН Макс (1882–1970) — немецкий физик. Один из создателей квантовой механики. Работы по теории относительности, электродинамике, динамике кристаллических решеток и термодинамике кристаллов. Совместно с Ф. Габером предложил цикл Борна—Габера (как метод оценки энергии ионной кристаллической решетки). Лауреат Нобелевской премии по физике (1954).

Таблица 9.7

«Показатель отталкивания» n в уравнении Бора

Тип электронной оболочки иона	[He]	[Ne]	[Ar], Cu ⁺	[Kr], Ag ⁺	[Xe], Au ⁺
«Показатель отталкивания» n	5	7	9	10	12

Общая энергия взаимодействия (энергия связи) определяется суммой энергий притяжения и отталкивания (рис. 9.4) и проходит через минимум.

$$E = E(\text{притяжения}) + E(\text{отталкивания})$$

Координаты точки минимума отвечают равновесному расстоянию r_0 и равновесной энергии взаимодействия между ионами E_0 :

$$E_0 = q^+q^-(1 - 1/n)/4\pi r_0\epsilon$$

Энергия ионной кристаллической решетки $U_{\text{реш}}$ — это энергия, которая гипотетически выделяется при образовании кристалла из отдельных ионов, находящихся в газообразном состоянии на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Число взаимодействий в ионной кристаллической решетке определяется в первую очередь типом решетки. Для учета всех взаимодействий (ослабевающих с увеличением расстояния между ионами) в выражение энергии ионной кристаллической решетки вводят так называемую **константу Маделунга**¹ A :

$$E(\text{притяжения}) = Aq^+q^-/4\pi r_0\epsilon$$

$$E(\text{отталкивания}) = A\frac{B}{r_0^n}$$

С учетом константы Маделунга энергия кристаллической решетки вычисляется по **уравнению Борна—Ланде**²

$$U_{\text{реш}} = Aq^+q^-(1 - 1/n)/4\pi r_0\epsilon$$

Константа Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от радиусов и зарядов ионов. Например, в кристаллической решетке хлорида натрия каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора на расстоянии r_0 (сумма ионных радиусов), 12 ионами натрия на расстоянии $r_0\sqrt{2}$, восемью ионами хлора на расстоянии $r_0\sqrt{3}$ и т. д. Отсюда

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots = 1,74756$$

Расчет энергии кристаллической решетки требует знания показателя отталкивания n , константы Маделунга и межатомного расстояния (т. е. де-

¹ МАДЕЛУНГ Эрвин (1881–1972) — немецкий физик-теоретик. Известен работами в области физики твердого тела и математической физики.

² ЛАНДЕ Альфред (1888–1976) — немецкий физик. Автор работ в области квантовой теории и спектроскопии.

тального определения кристаллической структуры). Поскольку эти условия значительно ограничивают возможности расчета, существенную роль играют приближенные способы расчета энергии решетки. В 1933 г. советский ученый Капустинский¹ ввел новую величину — **приведенную константу Маделунга** α , которая рассчитывается по уравнению

$$\alpha = 2A/mz_Az_X$$

где $m = k + l$ — суммарное число ионов в формульной единице соединения A_kX_l . По своему физическому смыслу эта константа α — мера межионного взаимодействия в кристаллической решетке, во всех узлах которой находятся единичные заряды; величина α зависит только от геометрии кристаллической структуры. Для различных структур значения α достаточно близки, например $\alpha = 1,763$ для CsCl с КЧ 8: 8 и $\alpha = 1,481$ для Cu_2O с КЧ 2: 4 (хотя полные константы Маделунга A для этих структур значительно различаются: $A = 1,763$ для CsCl и $A = 4,442$ для Cu_2O).² Это позволило Капустинскому предложить единое уравнение энергии решетки (для всех типов структур)

$$U_{\text{реш}} = -(\alpha mz_Az_X)/2(r_A + r_X)(1 - 1/n)$$

Окончательная форма уравнения Капустинского (при $\alpha = 1,745$ и $n = 9$) имеет вид:

$$U_{\text{реш}} = -256(mz_Az_X)/(r_A + r_X) \text{ (ккал/моль)}$$

или в современной системе единиц

$$U_{\text{реш}} = -1070(mz_Az_X)/(r_A + r_X) \text{ (кДж/моль)}$$

Несмотря на меньшую точность, чем исходные уравнения Борна—Ланде, уравнение Капустинского широко применяется, так как оно оказалось очень удобным для расчетов.

Для приближенного вычисления энергии кристаллической решетки используется также уравнение Капустинского—Яцимирского³

$$U_{\text{реш}} = -\frac{287(mz_Az_X)}{r_A + r_X} \left(1 - \frac{0,345}{r_A + r_X} \right) + 1,25mz_Az_X \text{ (ккал/моль)}$$

Энергию кристаллической решетки можно рассчитать и по-другому — из термодинамических данных по **циклу Борна—Габера**⁴ (рис. 9.5). Если

¹ КАПУСТИНСКИЙ Анатолий Федорович (1906–1960) — советский химик. Предложил уравнение для вычисления энергии кристаллической решетки.

² Координационные числа катионов и анионов в кристаллической решетки часто указывают через двоеточие. Так, запись «CsCl с КЧ 8 : 8» означает, что для Cs^+ КЧ = 8 и для Cl^- КЧ = 8.

³ ЯЦИМИРСКИЙ Константин Борисович (1916–2005) — советский химик. Работы в области химии комплексных соединений и бионеорганической химии.

⁴ ГАБЕР Фриц (1868–1934) — немецкий химик. Совместно с Борном предложил метод оценки энергии ионной кристаллической решетки — цикл Борна—Габера. Лауреат Нобелевской премии по химии (1918).

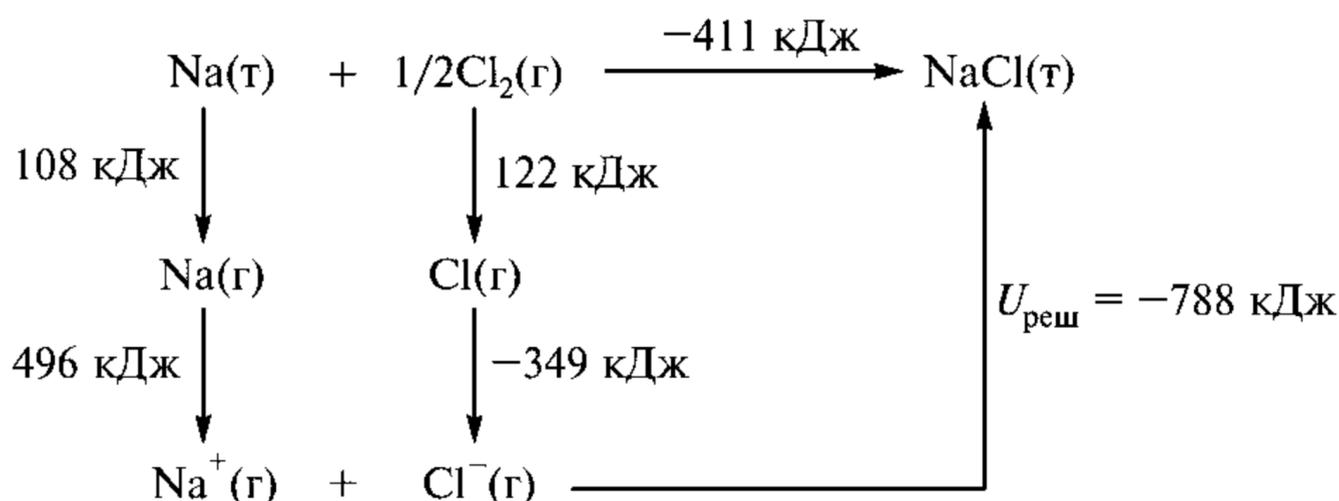


Рис. 9.5. Цикл Борна—Габера для хлорида натрия

результаты, полученные двумя методами, совпали, соединение можно считать ионным. Например, энергия кристаллической решетки хлорида натрия, рассчитанная по уравнению Борна—Ланде и циклу Борна—Габера, 756 и 786 кДж/моль, хлорида серебра 784 и 951 кДж/моль соответственно. Следовательно, хлорид натрия — ионное соединение, свойства хлорида серебра заметно отклоняются от ионного.

В ионной модели химической связи ковалентную составляющую меж-ионного взаимодействия можно представить суммой электростатических сил; при этом ионы рассматривают не как жесткие сферы, а как деформируемые системы, которые состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженного электронного облака. Такой подход не имеет строгого математического обоснования, однако на качественном уровне он во многих случаях приводит к правильным выводам.

Деформация иона при электростатическом воздействии приводит к **поляризации** — смещению электронного облака относительно ядра. Поляризация ионов зависит от их **поляризуемости** и **поляризующего действия**. Оба эти свойства определяются электронной структурой, зарядом и размером иона. Чем слабее валентные электроны связаны с атомным ядром, тем легче ион деформируется под действием внешнего электростатического поля. Кроме того, поляризуемость усиливается с увеличением числа валентных электронов. Поляризующее действие возрастает с увеличением заряда иона, с уменьшением его радиуса и с повышением устойчивости внешней электронной оболочки. Самое сильное поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются, и наоборот.

Концепция поляризации ионов была предложена американским физикохимиком Фаянсом¹. Он сформулировал так называемые **правила Фаянса**.

1. Анионы деформируются сильнее, чем катионы.
2. Среди катионов легче всего деформируются те, у которых последний заселенный энергетический уровень содержит 18 электронов. Для элемента поляризуемость его ионов уменьшается с увеличением заряда иона (и, соответственно, с уменьшением ионного радиуса).

¹ ФАЯНС Казимир (1887–1975) — американский физикохимик. Проводил рефрактометрические исследования, изучал связь деформации электронных оболочек с химическими и оптическими свойствами неорганических соединений.

3. В ряду частиц с одинаковой электронной конфигурацией (например, $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F} - \text{O}^{2-}$) поляризуемость возрастает с уменьшением заряда частицы.

4. Для ионов элементов одной группы Периодической системы поляризуемость возрастает с увеличением порядкового номера. Это связано с тем, что внешние электроны оказываются все более удаленными от ядра и усиливается экранирование ядра внутренними электронами.

5. Поляризующее действие катионов больше, чем у анионов (эффект заметно проявляется только у малых анионов, таких как O^{2-} и F^-).

6. Деформирующее действие катиона возрастает с увеличением заряда и уменьшением радиуса.

7. Деформирующее действие увеличивается при переходе от катионов с восьмиэлектронной оболочкой к катионам с недостроенной и особенно завершенной 18-электронной оболочкой.

Для анионов характерны большой ионный радиус и малый заряд, а их электронная конфигурация, как правило, соответствует конфигурации благородного газа. Следовательно, они отличаются высокой поляризуемостью и слабым поляризующим действием. Поэтому обычно рассматривают только поляризацию аниона катионом. В случае заметной деформации электронной оболочки катиона возникает диполь, который усиливает поляризующее действие этого катиона на анион; в то же время анион начинает оказывать дополнительное воздействие на катион. Это приводит к появлению **дополнительного поляризационного эффекта**, что особенно заметно для катионов с 18-электронной внешней оболочкой.

Деформация электронной оболочки приводит к уменьшению межъядерного расстояния и увеличивает вклад ковалентной составляющей межйонного взаимодействия. Поэтому, чем меньше поляризация аниона, тем больше степень ионности связи.

В 1963 г. американский химик Пирсон¹, основываясь на теории кислот и оснований Льюиса, предложил концепцию «жестких» и «мягких» кислот и оснований. Катионы металлов малого размера и с малой поляризуемостью, несущие большой положительный заряд и не имеющие внешних электронов (которые способны легко переходить в возбужденное состояние), были отнесены к **«жестким» кислотам (класс а, табл. 9.8)**. Катионы же металлов большого размера с высокой поляризуемостью, несущие небольшой положительный заряд, **«мягкие» кислоты (класс б)**; в таких ионах имеются несколько легко возбуждаемых внешних электронов. **«Мягкие» основания** — это анионы, атомы в составе которых обладают высокой поляризуемостью и низкой электроотрицательностью. К **«жестким» основаниям** относятся анионы с противоположными свойствами (низкая поляризуемость и высокая электроотрицательность). Количественной оценки

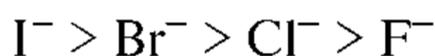
¹ ПИРСОН Ральф (род. в 1919 г.) — американский химик. Сформулировал теорию «жестких» и «мягких» кислот и оснований (ЖМКО).

Таблица 9.8

Классификация кислот и оснований по Пирсону

Тип кислоты или основания (по Пирсону)	Кислоты	Основания
Жесткие (класс а)	H^+ , Fe^{3+} , $Ti(IV)$, VO^{2+} , WO^{4+}	F^- , OH^-
Промежуточные	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , AsH_3 , Fe^{2+}	SO_3^{2-}
Мягкие (класс б)	Cd^{2+} , Hg^{2+} , I_2 , CH_3Hg^+	$R-SH$, SCN^- , I^-

«жесткости» и «мягкости» кислот и оснований пока не предложено. Для качественной оценки кислотно-основных свойств обычно обсуждают изменение этих свойств в известных рядах, например «мягкость» оснований в ряду галогенид-ионов убывает:



Согласно правилу Пирсона, «жесткие» кислоты предпочтительно связываются с «жесткими» основаниями, а «мягкие» кислоты — с «мягкими» основаниями. Например, для «жесткой» кислоты Al^{3+} образование AlF_3 более предпочтительно, чем $AlCl_3$, $AlBr_3$ или AlI_3 . «Мягкая» кислота Pd^{2+} , наоборот, дает с иодид-ионом более устойчивые соединения (PdI_2 , $K_2[PdI_4]$), чем с бромид-, хлорид- и тем более с фторид-ионами.

Концепция поляризации помогает объяснить различия в свойствах многих похожих по составу веществ. Например, сравним хлориды натрия и калия с хлоридом серебра. Поляризуемость катиона Ag^+ , имеющего 18-электронную внешнюю оболочку, выше, чем у близких по радиусу катионов Na^+ и K^+ . Поэтому в $AgCl$ ковалентная составляющая связи металл—хлор больше, и хлорид серебра практически не растворим в воде.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов и приводит к понижению температур плавления и разложения. Например, TlF плавится при более низкой температуре ($327^\circ C$), чем RbF ($798^\circ C$); иодиды обычно разлагаются при более низких температурах, чем остальные галогениды, а соединения лития термически менее устойчивы, чем соединения других щелочных металлов.

Деформируемость электронных оболочек сказывается также на оптических свойствах веществ. Если поляризация частицы незначительна, то для перехода в возбужденное состояние требуется более высокая энергия, что соответствует ультрафиолетовой области спектра поглощения; такие вещества обычно не поглощают видимый свет и выглядят бесцветными. Чем сильнее поляризована частица, тем ниже энергия ее электронных переходов. В случае сильной поляризации ионов для возбуждения электронов достаточно энергии квантов света видимой области спектра. Поэтому некоторые соединения, образованные бесцветными ионами, окрашены.

Вопросы

9.11. Почему ионную связь считают ненаправленной и ненасыщенной?

9.12. Используя таблицу электроотрицательностей (см. приложение на сайте издательства), определите, можно ли считать ионными соединения алюминия: а) с фтором, б) с хлором, в) с бромом.

9.13. Сравните степень ионности связи в соединениях, образованных а) натрием и хлором, б) магнием и фтором, в) цезием и серой, г) литием и иодом.

9.14. Рассчитайте отношение ионных радиусов (см. приложение на сайте издательства) в галогенидах щелочных металлов. Какую кристаллическую структуру имеют эти соединения?

9.15. Какой тип кристаллической решетки характерен для большинства оксидов элементов группы IА?

9.16. Почему показатель n в уравнении Борна—Ланде увеличивается в ряду ионов, имеющих электронную конфигурацию благородных газов гелия, неона, аргона, криптона, ксенона?

9.17. Сравните значения энергии решетки CaO (структурный тип NaCl), рассчитанные по циклу Борна—Габера и уравнению Борна—Ланде ($\Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{Ca}) = 178$ кДж/моль, $E_{\text{и1}}(\text{Ca}) = 589$ кДж/моль, $E_{\text{и1}}(\text{Ca}) = -1145$ кДж/моль, $\Delta_{\text{дисс}}H^\circ(\text{O}_2) = 498$ кДж/моль, $A_{\text{e1}}(\text{O}) = -141$ кДж/моль, $A_{\text{e2}}(\text{O}) = 798$ кДж/моль). Оцените (качественно) степень ионности связи в кристалле оксида кальция. У какого из веществ — оксида кальция или хлорида лития — кристаллическая решетка более прочная?

9.18. Как изменяется поляризуемость и поляризующее действие ионов в ряду катионов щелочных металлов и в ряду галогенид-анионов?

9.19. У каких галогенидов щелочных металлов самые высокие и самые низкие температуры плавления? В рассуждениях используйте концепцию поляризации ионов.

9.20. Почему среди сульфидов металлов гораздо больше окрашенных соединений, чем среди оксидов?

9.4. Металлическая связь

Металлы отличаются от других элементов тем, что атомы металлов слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в металлической решетке валентные электроны могут покидать атомные орбитали, превращая атомы в катионы. «Обобществленные» электроны движутся между узлами металлической решетки, где находятся катионы и атомы металла, удерживая их вместе; это и есть **металлическая связь** (рис. 9.6). Межатомные расстоя-

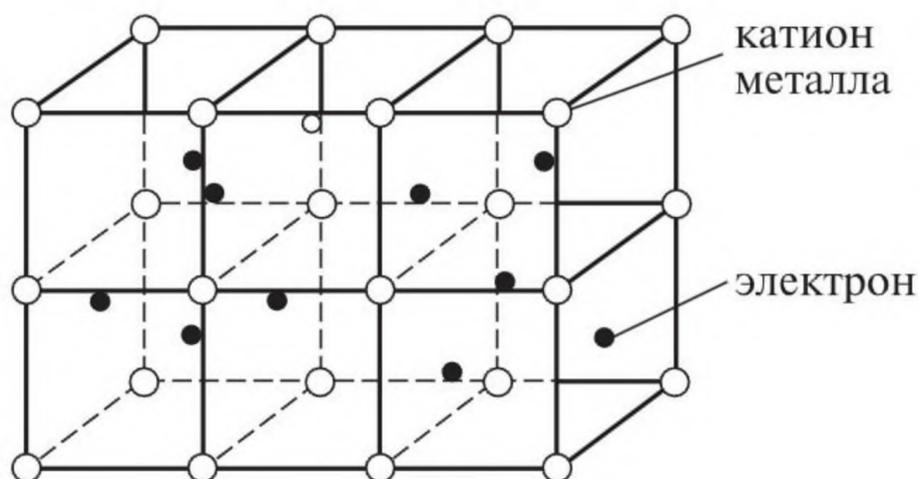


Рис. 9.6. Модель кристаллической решетки с металлической связью

ния в металлах длинее, чем в соединениях этих элементов с ковалентной связью. **Металлическая связь** существует не только в кристаллических решетках, но и в расплавах металлов, а также в аморфных веществах. Металлическая связь обусловлена взаимодействием (в значительной степени электростатическим) электронных оболочек атомов металлов, при котором образуются протяженные зоны, заселенные почти свободными (подвижными, или делокализованными) электронами, которые иногда называют **электронным газом**. При этом вполне годится модель катионного остова, окруженного электронным газом, который компенсирует силы взаимного отталкивания катионов.

В кристаллах металлов не все атомы ионизированы полностью — некоторые валентные электроны остаются связанными. Поэтому связи между соседними атомами могут быть (частично) ковалентными. Вклады ионной и ковалентной составляющих зависят от свойств атомов металла.

Одни свойства металлической связи характерны также для ковалентной связи, а другие — для ионной (табл. 9.9).

Таблица 9.9

Сравнение природы металлической связи с ионной и ковалентной

Ковалентная связь	Металлическая связь		Ионная связь
Связь образуется за счет обобществленных электронов	Связь образуется между большим числом частиц (атомов или ионов) одновременно		
Пара электронов, образующая связь, принадлежит двум связанным атомам	Электроны, образующие связь, принадлежат всем атомам в равной мере	Катионы металлов электростатически взаимодействуют с электронным газом	Катионы металлов электростатически взаимодействуют с анионами
Взаимное смещение атомов (при ударе) приводит к разрыву связи	Взаимное смещение катионов (при ударе) не приводит к разрыву связи		Взаимное смещение катионов и анионов (при ударе) приводит к разрыву связи

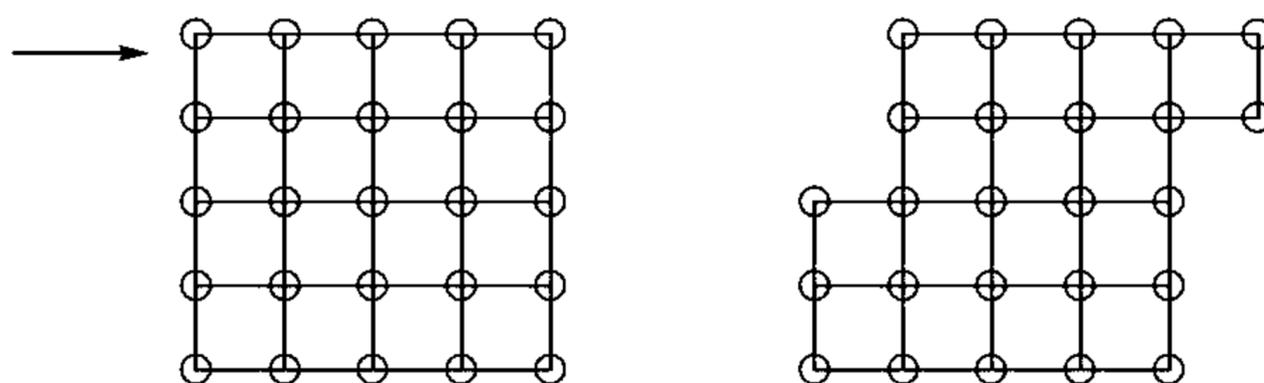


Рис. 9.7. Пластичность металлов

Благодаря наличию подвижных электронов, способных направленно перемещаться под действием внешнего напряжения, металлы хорошо проводят электрический ток. Высокая электропроводность — один из основных признаков металлов; при повышении температуры электропроводность уменьшается. Согласно *зонной теории металлов*, обобществленные электроны хаотично перемещаются (по всему объему кристалла), а катионы в узлах металлической кристаллической решетки слабо колеблются вблизи некоторого равновесного положения. При повышении температуры усиливается не только движение электронов, но и колебания катионов в узлах кристаллической решетки, поэтому перемещение электронов затрудняется — электропроводность металла уменьшается.

Высокая теплопроводность металлов и характерный металлический блеск также обусловлены подвижностью обобществленных электронов. Пластичность и ковкость металлов объясняются тем, что при смещении катионов в кристаллической решетке не происходит разрыва связей (рис. 9.7).

Модель металлической решетки, основанная на представлениях об электронном газе, позволяет качественно объяснить физические свойства металлов (высокая тепло- и электропроводность, пластичность, ковкость, металлический блеск). Однако количественные расчеты с использованием этой модели не всегда дают результаты, совпадающие с экспериментальными данными. Поэтому для более строгого описания состояния электронов в металле используют другие, в том числе квантовохимические, методы.

Вопросы

9.21. Какие особенности металлической связи ответственны за физические свойства металлов — электро- и теплопроводность, ковкость, пластичность?

9.22. Могут ли атомы металлов образовывать друг с другом (а) ионную или (б) ковалентную связь?

9.23. Для каких агрегатных состояний веществ можно проводить сравнение свойств металлов и неметаллов?

9.24. Более 70 элементов Периодической системы при стандартных условиях существуют в виде простых веществ, которые относят к типичным металлам. Каким образом изменяется число типичных металлов, если соответствующие простые вещества находятся: а) при очень высокой температуре; б) при очень высоком давлении?

9.5. Квантовохимические модели ковалентной связи

9.5.1. Метод валентных связей

При образовании ковалентной связи происходит обобществление электронов, причем электроны притягиваются ядрами связанных атомов и находятся преимущественно в пространстве между ними, т. е. электронная плотность в этой области увеличивается.

Для описания ковалентной связи до 1990-х гг. обычно использовали полуэмпирические методы: до 1960-х гг. — преимущественно **метод валентных связей (ВС)**, позднее — **метод молекулярных орбиталей (МО)**. Оба метода основаны на различных приближениях при решении уравнения Шрёдингера. В неорганической химии и спектроскопии метод молекулярных орбиталей часто применялся с учетом **теории кристаллического поля**. В последнее время в связи с развитием вычислительной техники получили распространение неэмпирические расчетные методы, преимущественно с применением так называемых «псевдопотенциалов».

Метод валентных связей уже в 1960-е гг. не использовался для практических расчетов, поскольку требовал очень громоздких вычислений, при этом не предлагается критериев выбора оптимальной электронной конфигурации. Тем не менее при изучении курса общей химии метод ВС все еще полезен, так как позволяет наглядно представлять строение многоатомных частиц (молекул или ионов).

В основе метода валентных связей лежит предположение, что любая связь между двумя атомами образуется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые принадлежат двум связанным атомам и локализованы в пространстве между ними (рис. 9.8). Благодаря притяжению этих электронов атомными ядрами и возникает связь между атомами. При описании электронного строения частицы все валентные электроны, в том числе обобществленные, относят к отдельным атомам и описывают их состояние двухэлектронными двуцентровыми атомными (а не молекулярными) орбиталями. В 1927 г. немецкие ученые Гайтлер¹ и Лондон², используя

¹ ГАЙТЛЕР Вальтер Генрих (1904–1981) — немецкий физик, один из создателей теории ковалентной связи. Известен работами в области квантовой электродинамики и квантовой теории поля.

² ЛОНДОН Фриц Вольфганг (1900–1954) — немецкий физик. Заложил основы теории химической связи, ввел понятия «дисперсионного эффекта» и «дисперсионных межмолекулярных сил» (позже названных его именем).

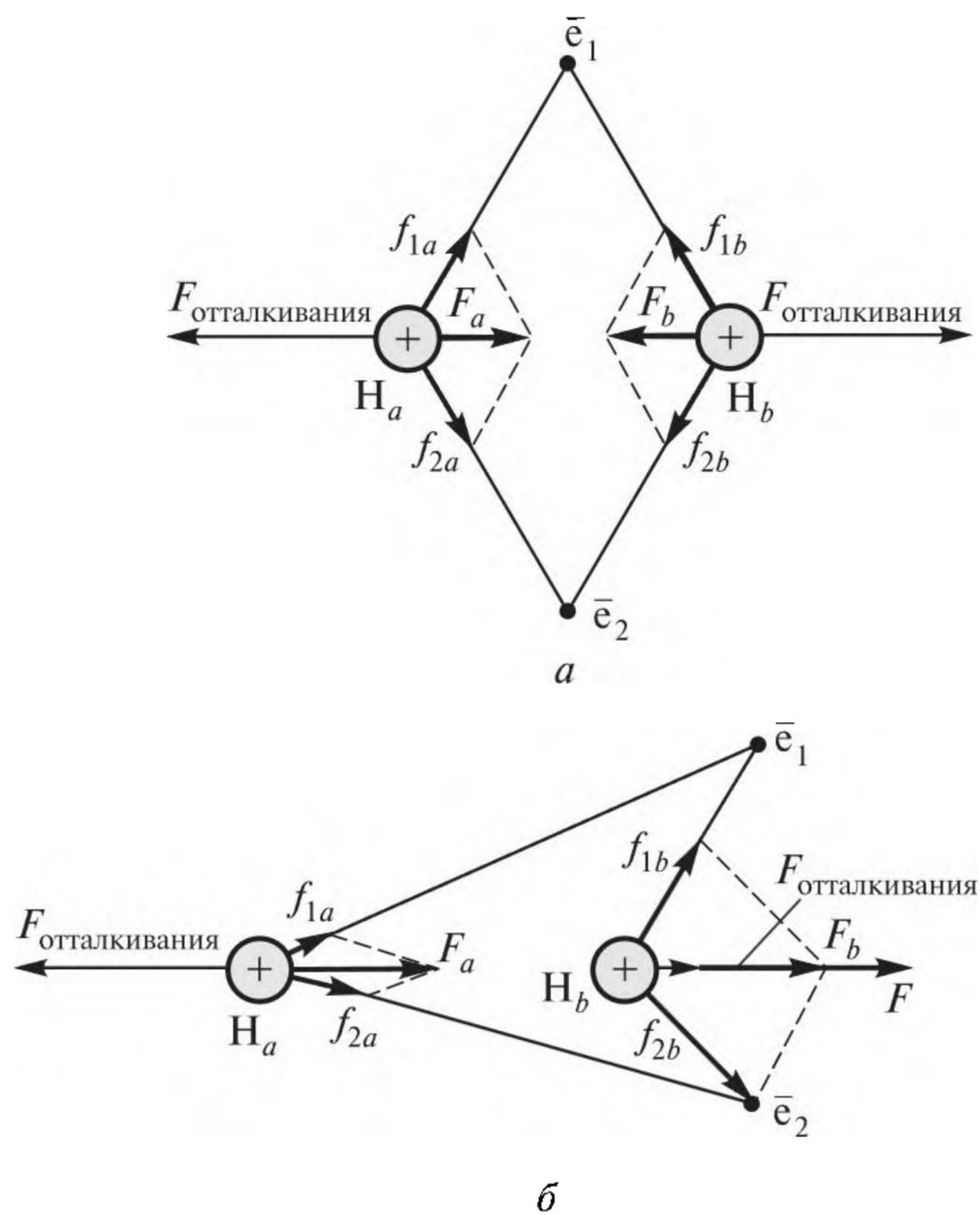
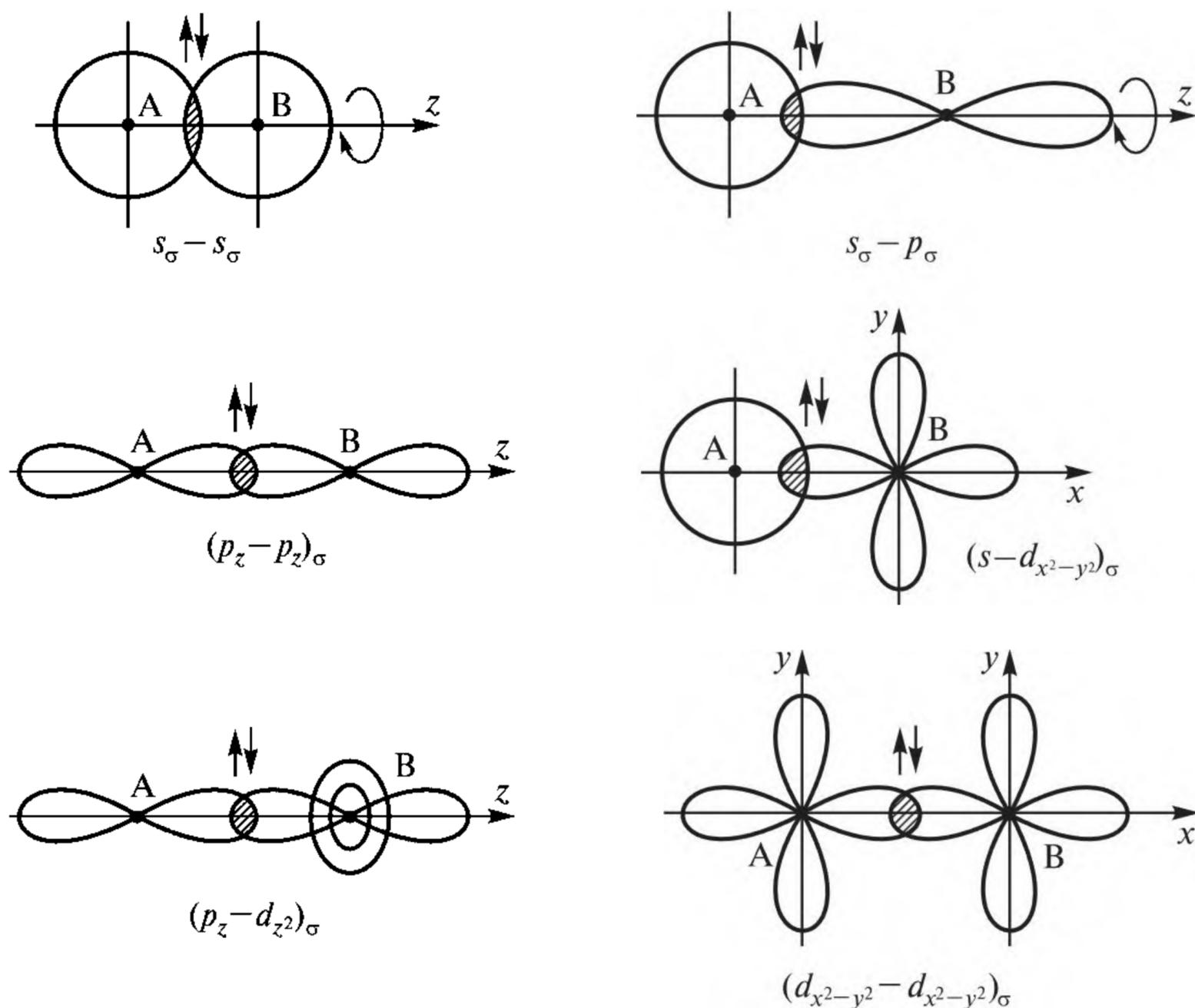


Рис. 9.8. Взаимодействие ядер и электронов двух атомов водорода:
 а — при образовании ковалентной связи; б — в отсутствие взаимодействия

метод ВС, определили вид зависимости энергии молекулы H_2 от межъядерного расстояния, выразив волновую функцию связывающих электронов молекулы H_2 через орбитали двух разных атомов.

При образовании связи минимальная энергия системы (в случае прочной ковалентной связи энергия этой связи достаточно велика) достигается при наибольшем перекрывании атомных орбиталей, принадлежащих одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей. При этом перекрывающиеся орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси. Заселение перекрывающихся орбиталей происходит в соответствии с принципом Паули: на них может присутствовать не более двух электронов с противоположными спинами.

На прямой, соединяющей ядра атомов, происходит перекрывание атомных орбиталей с образованием **σ -связи**. Между двумя атомами в частице возможно образование только одной σ -связи. Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно прямой, соединяющей ядра атомов (рис. 9.9). Фрагменты частицы могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связь, т. е. без ее разрыва. Совокупность направленных, т. е. строго ориентированных в пространстве, σ -связей определяет геометрию частицы.

Рис. 9.9. Образование σ -связи

При перекрывании других атомных орбиталей, перпендикулярных межъядерной оси, т. е. вектору σ -связи, образуются π -связи (рис. 9.10). Таким образом между атомами возникают **кратные связи** (рис. 9.11, табл. 9.10). π -Связи не имеют осевой симметрии, и свободное вращение фрагментов частицы вокруг межъядерной оси (без разрыва π -связи) невозможно.

Таблица 9.10

Кратность ковалентных связей

Вид связи	Одинарная (σ)	Двойная ($\sigma + \pi$)	Тройная ($\sigma + \pi + \pi$)	Четверная ($\sigma + \pi + \pi + \delta$)
Пример	F-F	O=O	N \equiv N	Re \equiv Re

Помимо σ - и π -связей между атомами, имеющими d - и f -орбитали, возможно образование еще одного вида связи — δ -связи. При этом «лепестки» d - и f -орбиталей перекрываются сразу в четырех местах (рис. 9.12). Обычно такая связь образуется после σ - и π -связей; в результате кратность связи возрастает. Например, четверная связь образуется между атомами рения в октахлородиренат(III)-ионе $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (рис. 9.13).

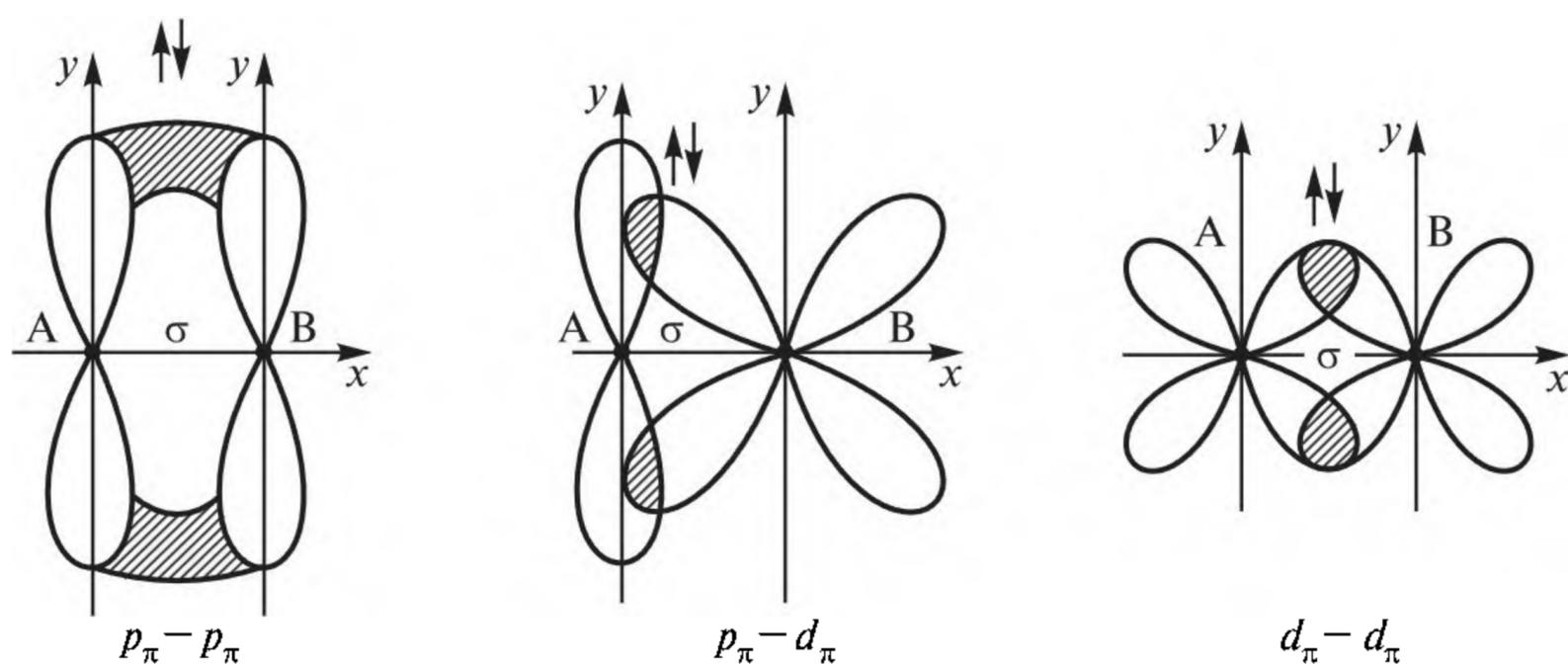


Рис. 9.10. Образование π -связи

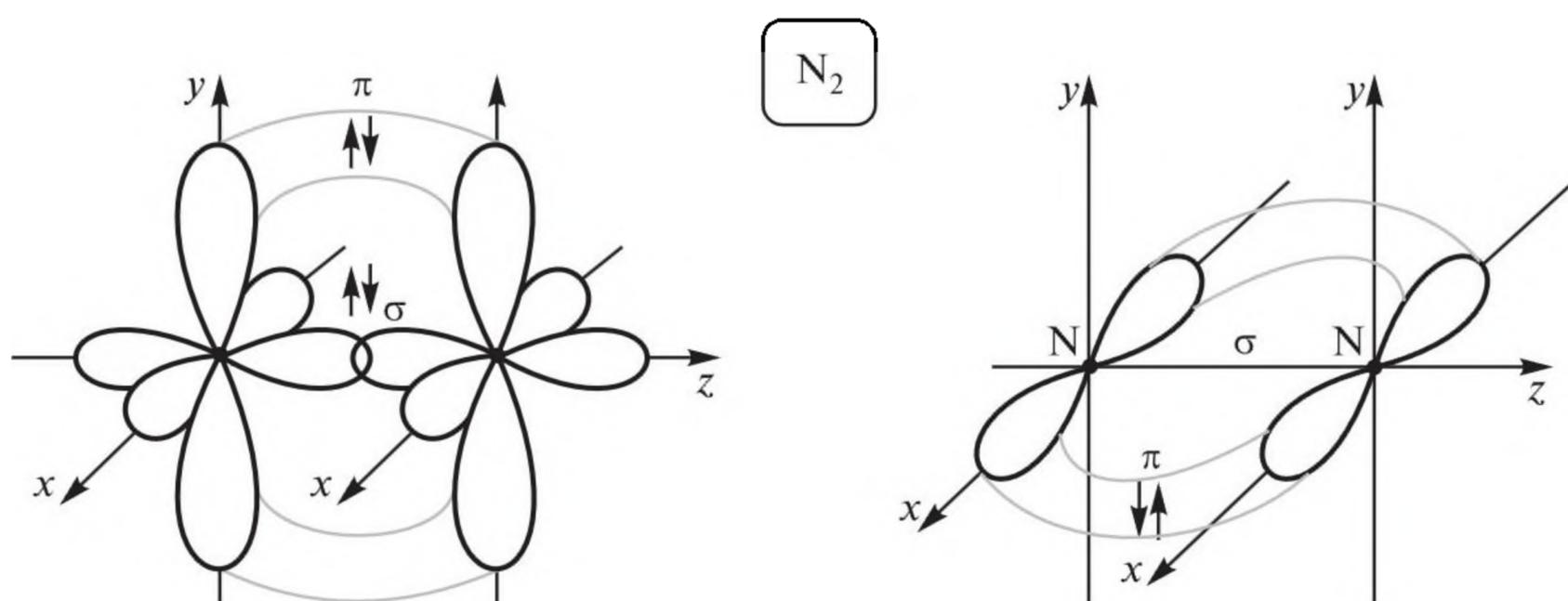


Рис. 9.11. Образование кратных связей в молекуле азота

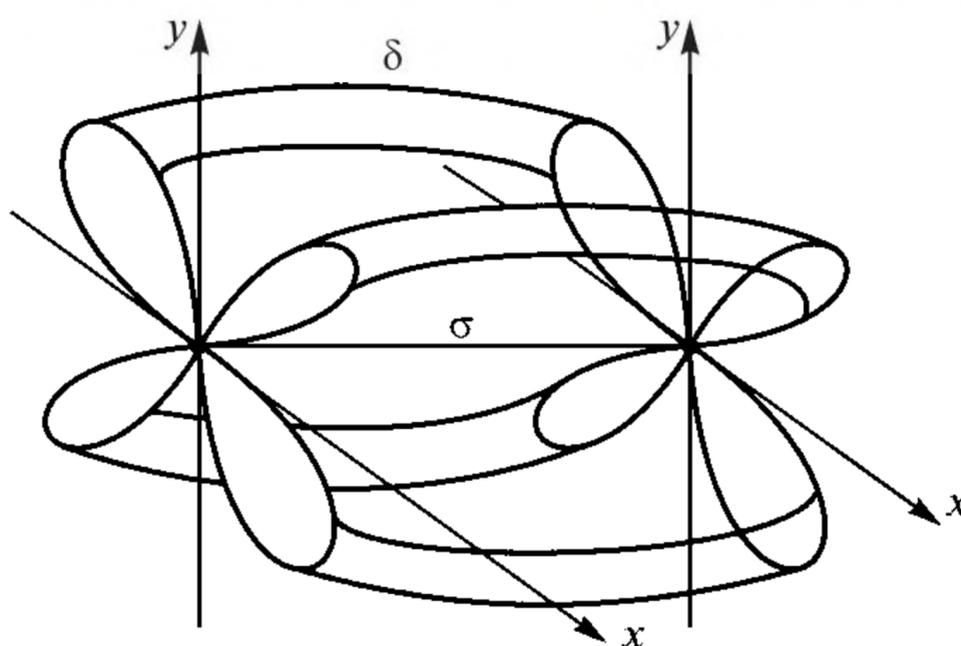


Рис. 9.12. Образование δ -связи

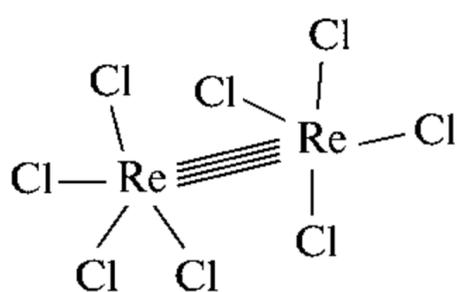


Рис. 9.13. Строение $[Re_2Cl_8]^{2-}$

Одно из важных свойств ковалентной связи — **насыщаемость**. Поскольку между ядрами связанных атомов находится ограниченное число внешних электронов, вблизи каждого атома локализуется строго определенное число электронных пар (химических связей). Число связей, которые может образовать атом, определяется числом атомных орбиталей, которые этот атом способен предоставить для образования связи.

Другое важное свойство ковалентной связи — **направленность** в пространстве. Ковалентная связь возникает при перекрывании атомных орбиталей, которые строго ориентированы в пространстве. Связи располагаются так, чтобы перекрывание орбиталей было максимальным. Поэтому частицы с близким составом часто похожи по своей геометрии (форме).

Особенностью ковалентной связи является также ее **поляризуемость**.

Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: обменный, донорно-акцепторный и дативный.

При **обменном** (равноценном) **механизме** связь возникает в результате спаривания валентных электронов (с противоположными спинами) двух соседних атомов (рис. 9.14). При этом перекрываются атомные орбитали этих атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связанных атомов отдает в поделенную (связывающую) пару по одному электрону. Например, в молекуле BF_3 три орбитали атома бора, на каждой из которых находится по одному электрону, перекрываются с тремя орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также по одному неспаренному электрону). В областях перекрывания атомных орбиталей появляются три поделенные пары электронов, благодаря чему атомы связываются в молекулу.

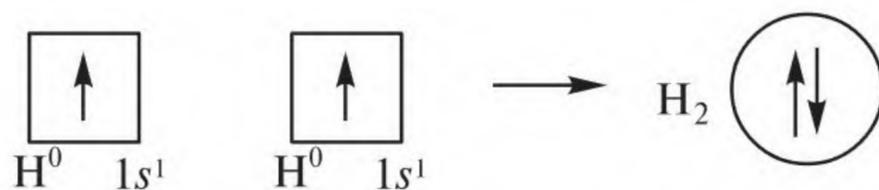


Рис. 9.14. Обменный механизм образования ковалентной связи (на примере молекулы водорода H_2)

При образовании связи по **донорно-акцепторному механизму** перекрываются орбиталь одного атома, содержащая пару электронов, и свободная (незанятая, или **вакантная**) орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. Атом, который предоставляет для связи орбиталь с парой электронов, называется **донором** (от лат. donator — дающий), а атом, предоставляющий свободную орбиталь, — **акцептором** (от лат. acceptor — получатель) (рис. 9.15). Например, при присоединении фторид-иона к молекуле BF_3 вакантная p -орбиталь бора (акцептор электронной пары) перекрывается с p -орбиталью иона F^- (донор электронной пары), — образуется ион $[\text{BF}_4]^-$, в котором четыре ковалентные связи бор—фтор, несмотря на различие в механизмах их образования, равноценны по длине и энергии. Связи, образованные по до-

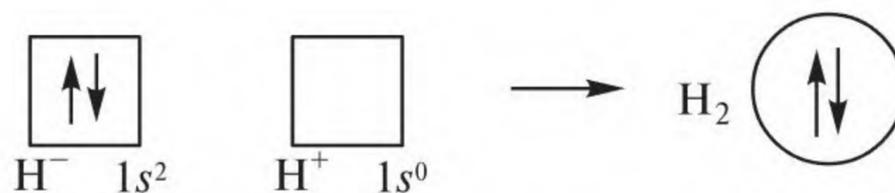


Рис. 9.15. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи (на примере молекулы H_2)

норно-акцепторному механизму, иногда называют также **координационными**.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из s - и p -орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает d -орбитали, могут одновременно выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае связь образуется по **дативному механизму**. Примером может служить молекула хлора (рис. 9.16). Ковалентная связь образуется между двумя атомами хлора по обменному механизму — объединяются неспаренные $3p$ -электроны. Кроме того, происходит дополнительное связывание по дативному механизму: перекрываются с $3p$ -орбитали первого атома, на которых имеются по паре электронов, вакантными $3d$ -орбиталями второго атома, то же происходит с $3p$ -орбиталями второго атома, содержащими парные электроны, и вакантными $3d$ -орбиталями первого атома. Перекрывание этих орбиталей приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула Cl_2 более прочная, чем молекула F_2 , в которой ковалентная связь образуется только по обменному механизму (табл. 9.11).

При обсуждении ковалентных связей часто говорят о **гибридизации орбиталей** центрального атома, т. е. о выравнивании энергии и формы орбиталей. Модель гибридации была предложена при квантовохимическом описании частицы, образованной путем объединения атомных орбиталей

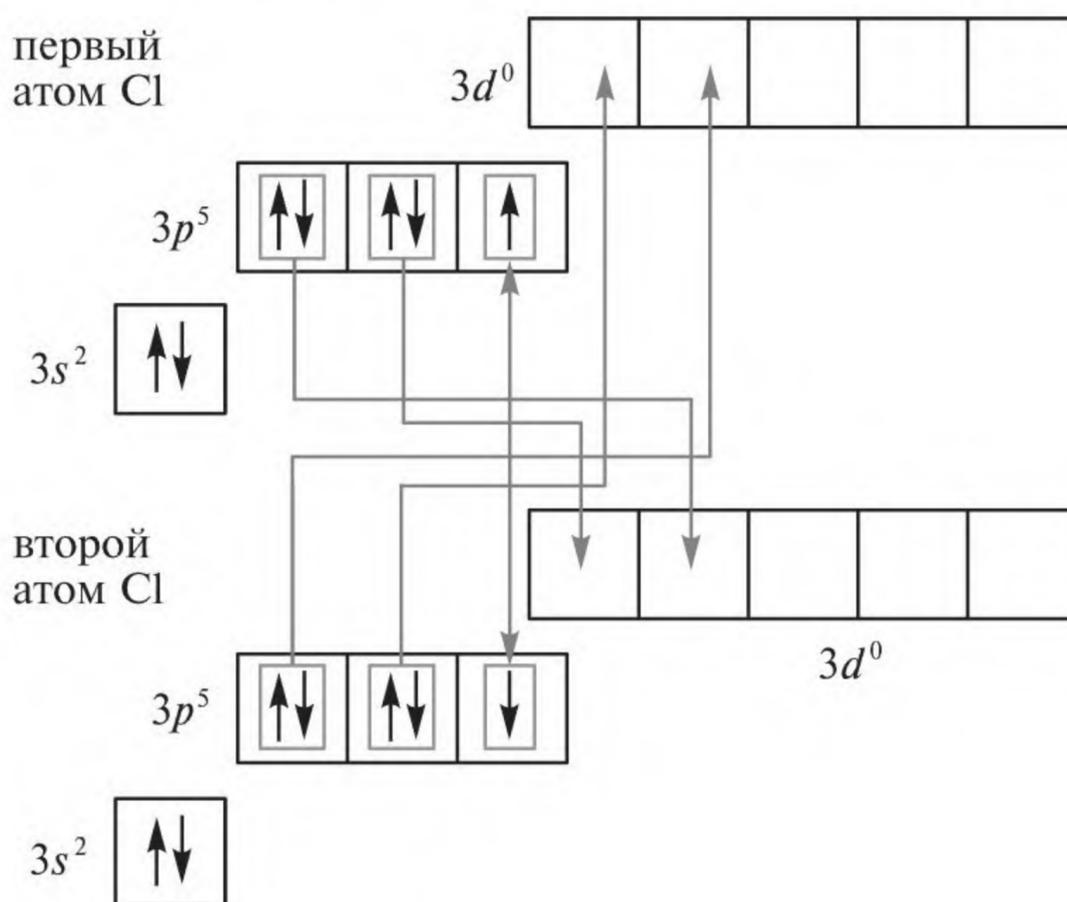


Рис. 9.16. Дативный механизм образования ковалентной связи (на примере молекулы хлора Cl_2)

Таблица 9.11

Энергия связи в молекулах галогенов

Молекула	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Энергия связи E_0 , кДж/моль	155	240	190	149

свободных атомов. Электрону связанного атома соответствует не одна атомная орбиталь (АО), а линейная комбинация нескольких атомных орбиталей (ЛК АО). Эта комбинация называется **гибридной (гибридизированной) орбиталью**. Как правило, гибридизация затрагивает только близкие по энергии АО, заселенные валентными электронами.

Новые гибридные орбитали (рис. 9.17) ориентируются в пространстве таким образом, чтобы электронные пары (или неспаренные электроны) на них оказались максимально удаленными друг от друга — при такой геометрии энергия межэлектронного отталкивания минимальна. Поэтому геометрическую конфигурацию многоатомной частицы определяет гибридизация АО.

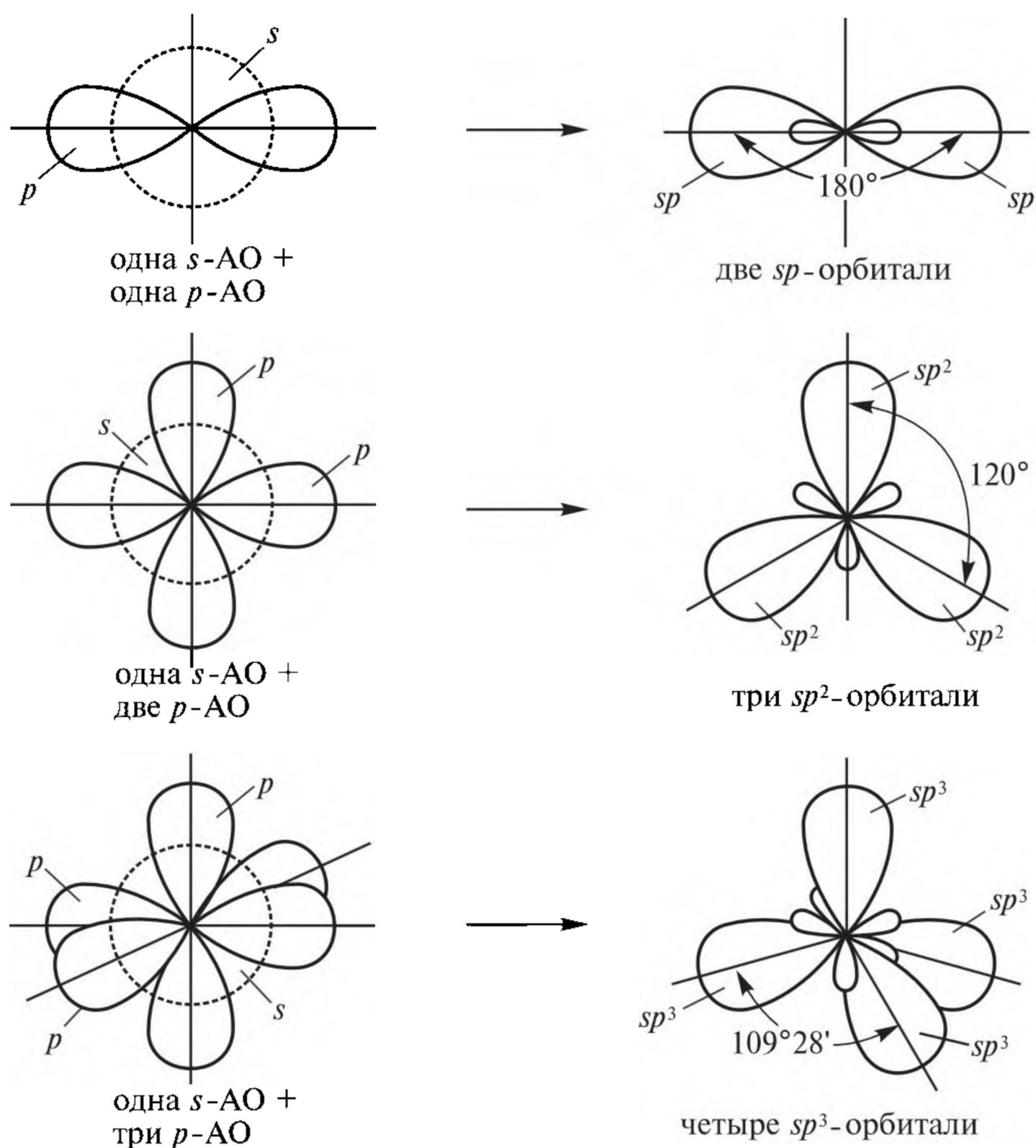


Рис. 9.17. Примеры гибридных орбиталей

Если соединить прямыми центральным атом и ближайшие атомы, получим так называемый **координационный полиэдр**. Построение координационного полиэдра (табл. 9.12) позволяет охарактеризовать геометрическую форму частицы (расположение центрального атома и его **ближайшего окружения**). С увеличением числа атомов в ближайшем окружении центрального атома (в вершинах координационного полиэдра) число теоретически возможных координационных полиэдров (*от греч.* поли — много и хедра — грань) также увеличивается: существует одна разновидность тетраэдра (*от греч.* тетра — четыре и хедра — грань), два вида пятивершинника — тригональная бипирамида и тетрагональная пирамида, 7 шестивершинников, 34 семивершинника и т. д. В вершины координационного полиэдра услов-

Таблица 9.12

Типы гибридизации атомных орбиталей в частицах AB_n

Формула частицы	Тип гибридизации	Координационный полиэдр (геометрическая форма частицы)	Валентный угол $\angle B-A-B$, градусы	Пример
AB_2	sp	Линейная молекула/ион	180	$BeCl_2$
AB_3	sp^2	Плоскотреугольная молекула/ион	120	BCl_3
$:AB_2$ (AB_2E)		Незавершенный треугольник (угловая молекула/ион)		SO_2
AB_4	sp^3	Тетраэдр	109,5	CH_4
$:AB_3$ (AB_3E)		Незавершенный тетраэдр (тригональная пирамида)		NH_3
$::AB_2$ (AB_2E_2)		Незавершенный тетраэдр (угловая молекула/ион)		H_2O
AB_5	sp^3d	Тригональная бипирамида	120; 90	PCl_5
$:AB_4$ (AB_4E)		Незавершенная тригональная бипирамида (ди(би)сфеноид)		SF_4
$::AB_3$ (AB_3E_2)		Незавершенная тригональная бипирамида (Т-образная молекула/ион)		IF_3
$:::AB_2$ (AB_2E_3)		Незавершенная тригональная бипирамида (линейная молекула/ион)		XeF_2
AB_6	sp^3d^2	Октаэдр	90	SF_6
$:AB_5$ (AB_5E)		Незавершенный октаэдр (квадратная пирамида)		BrF_5
$::AB_4$ (AB_4E_2)		Незавершенный октаэдр (квадрат)		XeF_4
AB_4	dsp^2	Квадрат	90	$PdCl_4^{2-}$

но помещают неподеленные пары электронов центрального атома (их часто обозначают E). В структурах реальных частиц реализуется только небольшая часть возможных разновидностей координационных полиэдров.

Форму частиц AB_n , в которых все атомы В одинаковые, а гибридные орбитали с неподеленными парами электронов (или с неспаренными электронами) отсутствуют, считают **геометрически правильной**. Например, ион NH_4^+ (sp^3 -гибридизация, тип частицы AB_4) имеет форму правильного тетраэдра, где все валентные углы Н—N—Н $109,5^\circ$; это подтверждается экспериментальными данными (рис. 9.18).

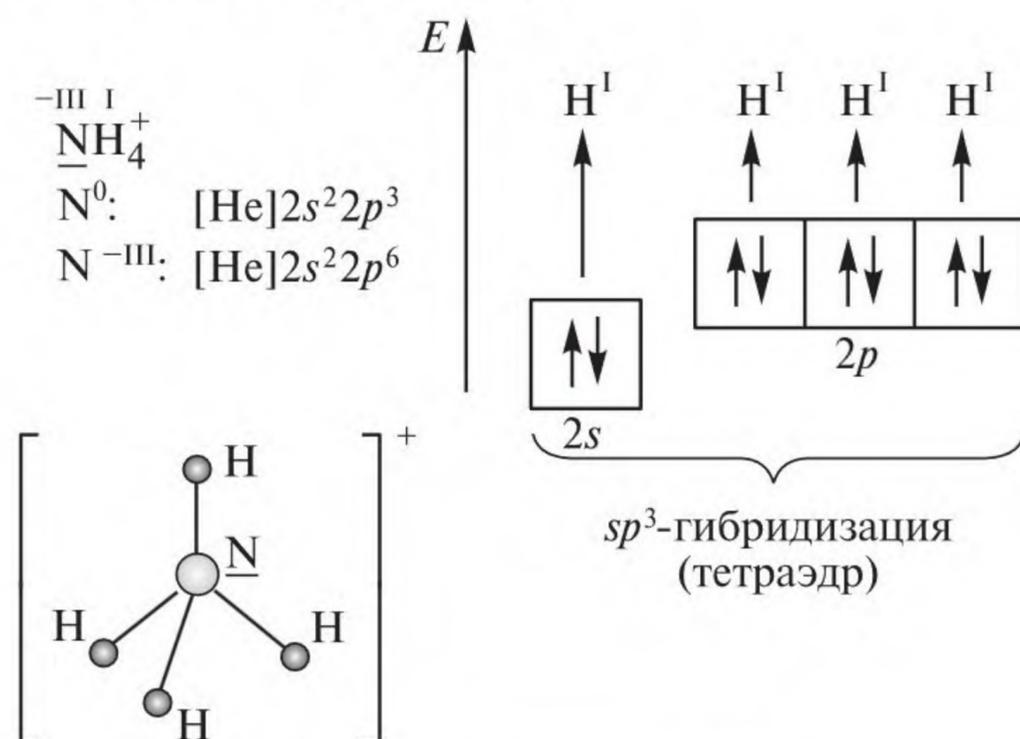


Рис. 9.18. Строение NH_4^+

Форму частицы $AB_mB'_n$, в которой ближайшее окружение состоит из неодинаковых атомов, а гибридные орбитали с неподеленными парами электронов (или с неспаренными электронами) отсутствуют, считают **геометрически искаженной**. Например, молекула PCl_3O (sp^3 -гибридизация, тип частицы $AB_mB'_n$) имеет форму искаженного тетраэдра: валентные углы Cl—P—Cl и Cl—P—O 104 и 115° соответственно, т. е. отличаются от геометрически правильной формы, в которой все углы $109,5^\circ$ (рис. 9.19).

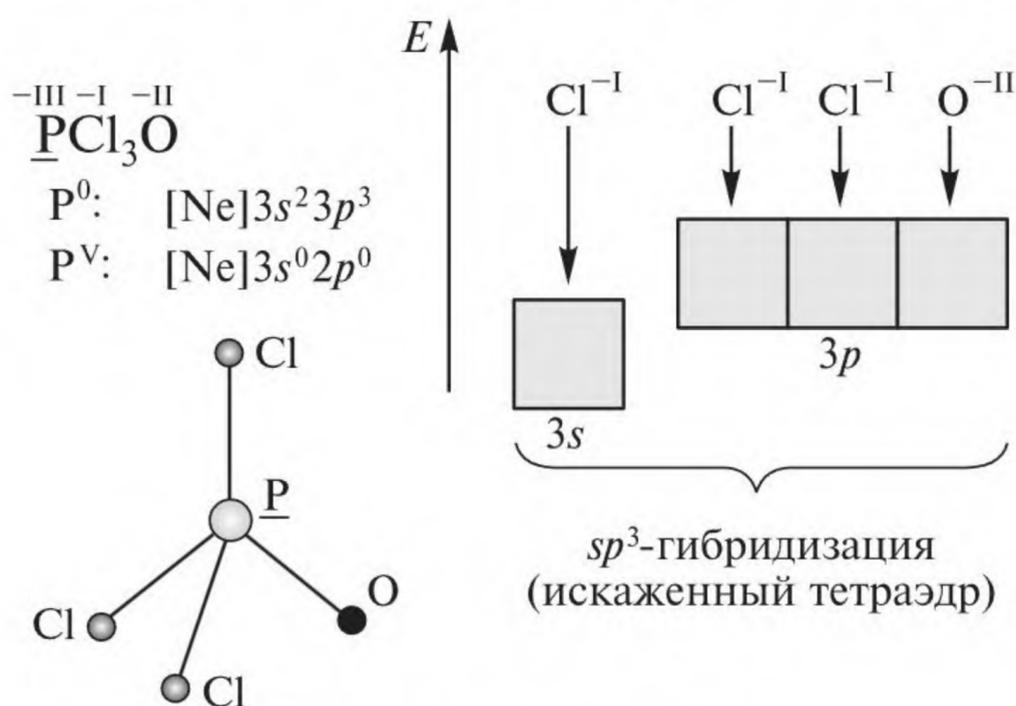


Рис. 9.19. Строение PCl_3O

В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподеленные электронные пары центрального атома (не участвующие в образовании связи). Например, в молекуле воды две ковалентные связи — между атомом кислорода и двумя атомами водорода. Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, на внешнем энергетическом уровне атома кислорода есть еще две неподеленные пары электронов. Все четыре пары электронов занимают определенные области в пространстве вокруг атома кислорода. Электроны отталкиваются друг от друга, и электронные облака в молекуле воды располагаются на максимальном расстоянии друг от друга. В результате гибридизации форма атомных орбиталей изменяется; молекулярные орбитали вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра (рис. 9.20). Молекула воды имеет угловую форму с валентным углом Н—О—Н $104,5^\circ$.

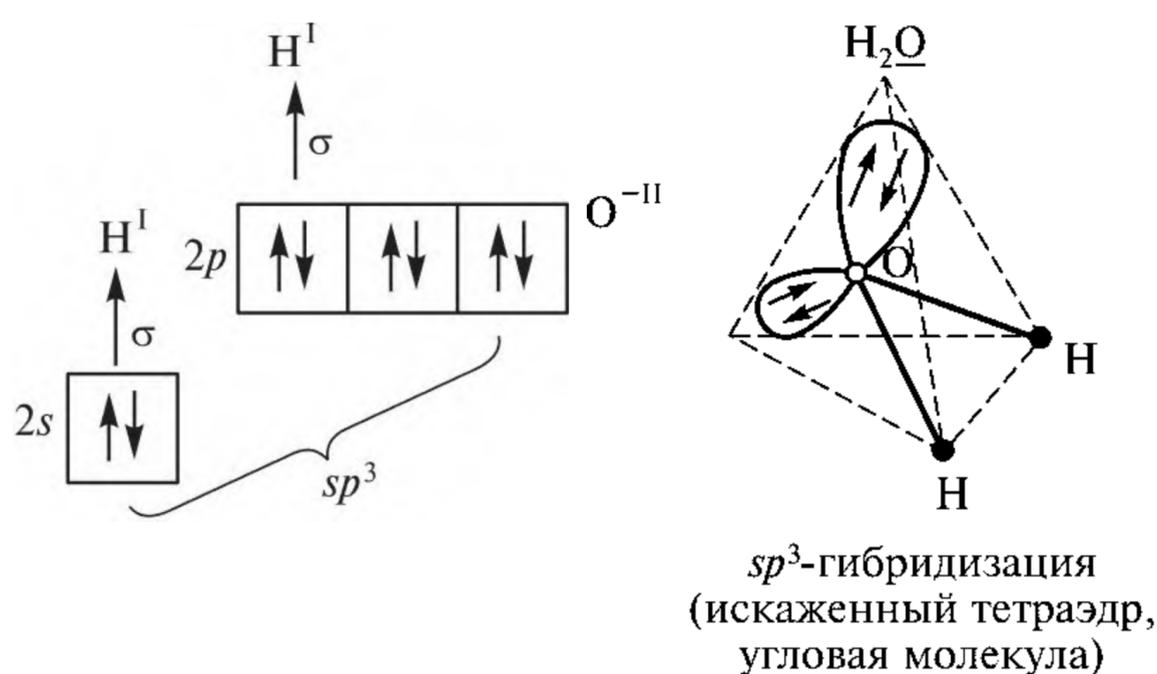


Рис. 9.20. Строение H_2O

Считается, что у частиц AB_nE_m (содержат гибридные орбитали с неподеленными парами электронов или с неспаренными электронами) **геометрически незавершенная** форма. Например, молекула NH_3 (sp^3 -гибридизация, тип частицы $:\text{AB}_3$) имеет форму незавершенного тетраэдра или тригональной пирамиды (в отличие от иона NH_4^+). Кроме того, наличие гибридных орбиталей с неподеленными парами электронов (либо с неспаренными электронами) всегда приводит к искажению геометрически правильной формы. Так, в молекуле NH_3 все валентные углы Н—N—Н 107° (ср. с валентными углами в частице NH_4^+).

Для предсказания типа гибридизации удобно использовать допущение, что все пары связывающих электронов принадлежат более электроотрицательным атомам, которые выполняют функцию доноров, а менее электроотрицательные атомы выступают в роли акцепторов, т. е. предоставляют для связи свои вакантные орбитали. Чтобы определить тип гибридизации и форму частицы (молекулы или иона), действуют по следующему плану:

- 1) находят центральный атом и определяют число σ -связей (по числу концевых атомов);
- 2) определяют степени окисления атомов в частице;
- 3) записывают электронную конфигурацию центрального атома в соответствующей степени окисления (при необходимости выполняют то же самое и для концевых атомов);
- 4) строят схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям (при этом, вопреки правилу Хунда, число неспаренных электронов должно быть минимальным);
- 5) отмечают на схеме орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами; при необходимости используют орбитали других (более высоких) энергетических подуровней;
- 6) определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также орбитали центрального атома с неподеленными электронными парами и неспаренными электронами;
- 7) по типу гибридизации определяют геометрическую форму частицы.

Наличие π -связи не влияет на тип гибридизации, но должно учитываться при пространственном изображении частицы. Если число σ - π -связанных концевых атомов B (как правило, это атомы кислорода) более одного, π -связь изображают пунктиром. Дополнительное связывание может привести к изменению валентных углов.

В кислородсодержащих молекулах часто наблюдается делокализация π -связей (**делокализованные связи** — это ковалентные связи, кратность которых не может быть выражена целым числом). Так, в молекуле NO_2 (рис. 9.21) формальная кратность связей азот — кислород 1,5: единица отвечает одной σ -связи, а 0,5 получают как отношение числа орбиталей атома азота (одна), не участвующих в гибридизации, к числу внешних электронных пар атома кислорода, образующих (две) π -связи.

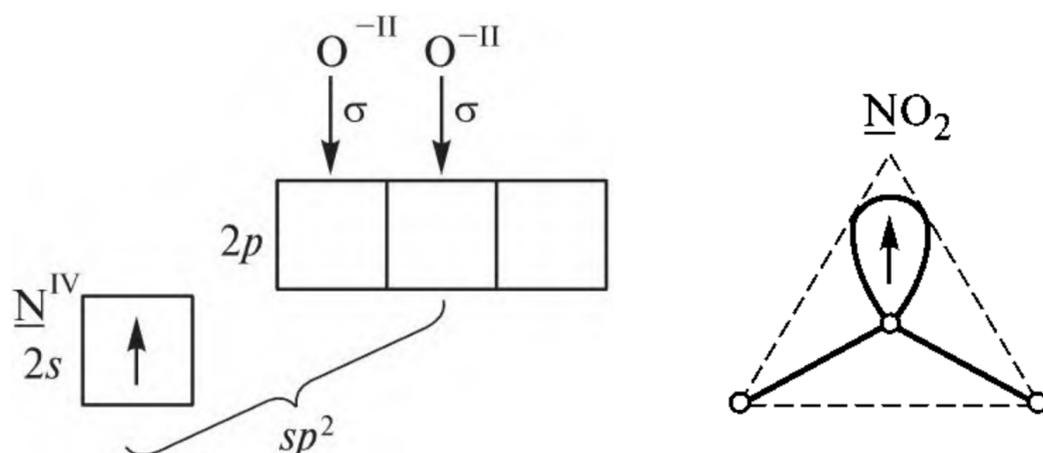
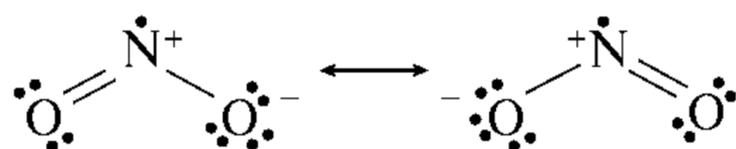


Рис. 9.21. Строение NO_2

Строение частиц с делокализованными связями может быть представлено с использованием **теории резонанса Полинга**. Согласно этой теории, если можно построить нескольких согласующихся с требованиями валентности структурных формул данного соединения, то действительному со-

стоянию молекул отвечает некоторое сочетание (наложение) всех допустимых структурных формул. Например, для диоксида азота:



Двунаправленная стрелка между двумя формулами показывает, что эти формы NO_2 находятся в «резонансе», а правильнее говорить, что электронное строение реальной молекулы NO_2 можно представить **резонансной гибридной моделью**, которая не отвечает в полной мере ни одной из приведенных структур. Такое предположение подтверждается квантовохимическими расчетами, в которых волновая функция учитывает и ковалентные, и ионные взаимодействия.

В случае sp -, sp^2 -, sp^3 - и sp^3d^2 -гибридизации вершины в координационном полиэдре равноценны, поэтому кратные связи и неподеленные пары электронов могут занимать любое положение. Однако sp^3d -гибридизации отвечает тригональная бипирамида с валентными углами между атомами в основании этого многогранника (в экваториальной плоскости) 120° , а в вершинах бипирамиды 90° . Экспериментально установлено, что неподеленные электронные пары всегда расположены в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. Это можно объяснить тем, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Пример частицы с таким расположением неподеленной электронной пары — SF_4 (рис. 9.22). Если центральный атом образует кратные связи (например, в молекуле XeOF_2), в случае sp^3d -гибридизации они также лежат в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды (рис. 9.23).

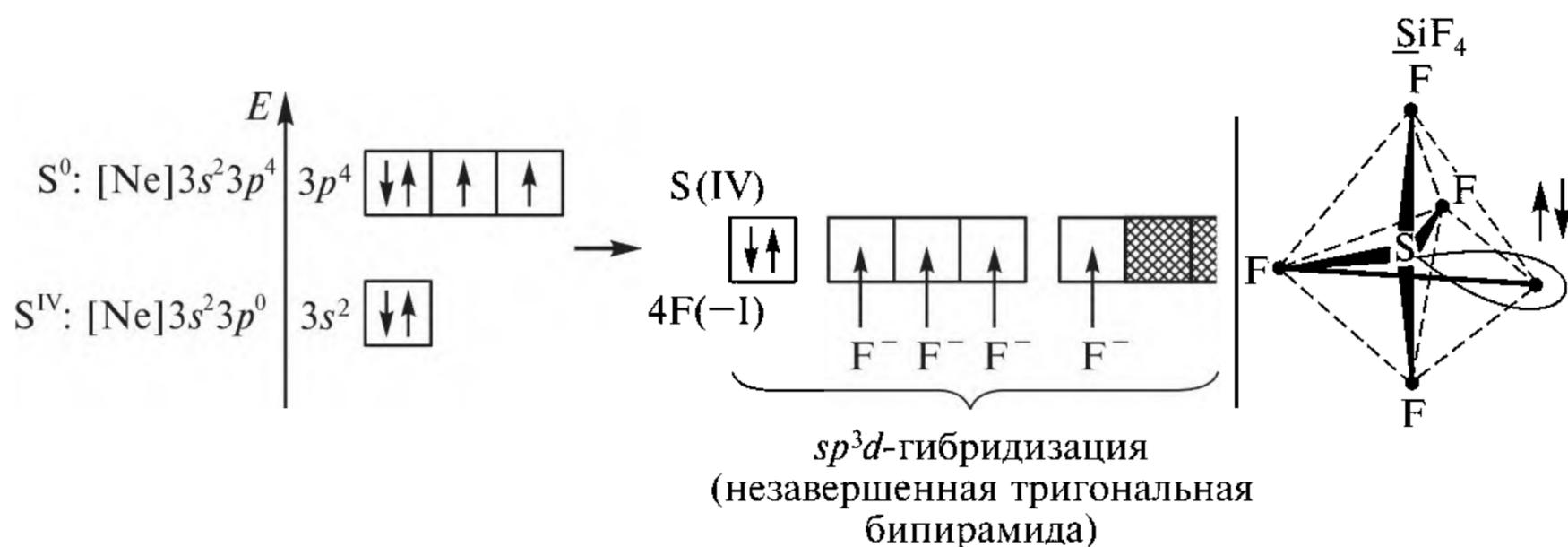
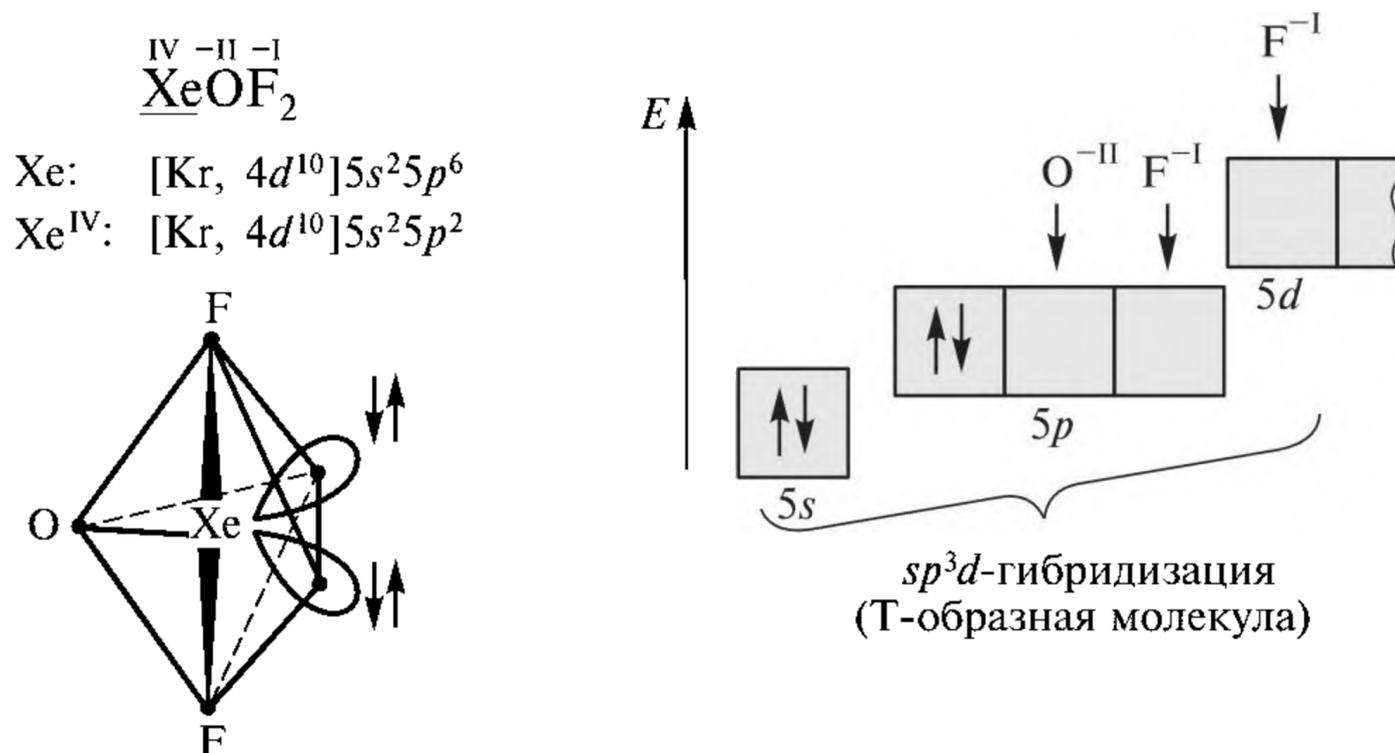


Рис. 9.22. Строение SF_4

Идеальная ковалентная связь существует только в частицах, состоящих из одинаковых атомов (H_2 , N_2 и т. д.). Если связь образована разными атомами, электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, т. е.

Рис. 9.23. Строение XeOF₂

в результате поляризации возникает полярная ковалентная связь. Полярность этой связи характеризуют дипольным моментом μ :

$$\bar{\mu} = \delta \bar{r}$$

где δ — заряд диполя, \bar{r} — длина диполя (вектор, направленный от положительного полюса диполя к отрицательному). Дипольный момент измеряется в дебаях. $1 \text{ Д} \approx 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

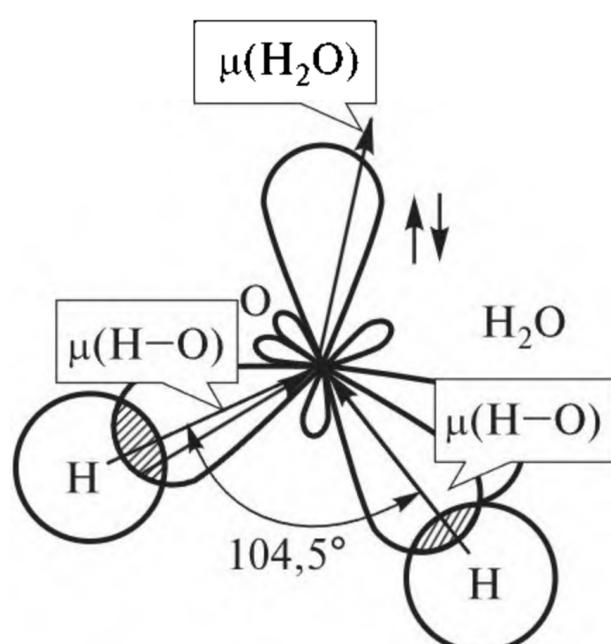
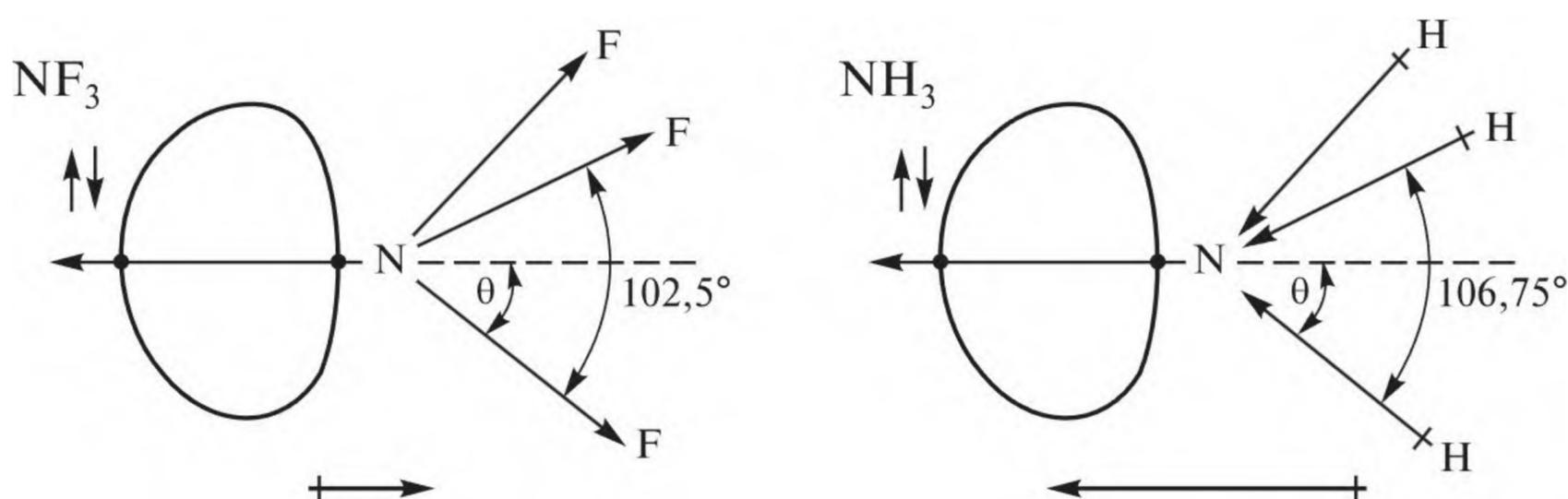
Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов всех связей (необходимо учитывать также неподеленные пары электронов):

$$\bar{\mu} = \sum \bar{\mu}_{\text{св}}$$

Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга и в целом эта молекула неполярна (например, CO₂). Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и несимметричным распределением электронной плотности) полярные, например молекула H₂O (рис. 9.24).

Наличие в молекуле неподеленной пары электронов заметно влияет на величину дипольного момента. Так, молекулы NH₃ и NF₃ имеют сходную геометрию. Степень ионности связей азот—водород и азот—фтор 15 и 19% при длине связей 101 и 137 пм соответственно; можно предположить, что у молекулы NF₃ дипольный момент больше. Однако это не так: экспериментальные дипольные моменты NH₃ и NF₃ 1,46 и 0,24 Д соответственно. Из-за наличия неподеленных электронных пар заряды в молекулах перераспределяются, но по-разному, поэтому дипольный момент молекулы аммиака NH₃ больше дипольного момента молекулы трифторида азота NF₃ (рис. 9.25).

Итак, метод валентных связей (ВС) позволяет наглядно представить строение многих молекул и ионов. Однако из предположения, что все свя-

Рис. 9.24. Полярность молекулы H_2O Рис. 9.25. Сравнение дипольных моментов молекул NH_3 и NF_3

зывающие орбитали — двухцентровые и двухэлектронные, невозможно предсказать строение многих соединений d -элементов, а также объяснить существование электронодефицитных молекул, например боранов B_nH_m . Тем не менее метод ВС широко используют в учебных целях для описания простейших изолированных молекул и ионов, в первую очередь соединений p -элементов.

Вопросы

9.25. В галогеноводородах HHal ($\text{Hal} \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) степени окисления атомов водорода и галогена I и $-\text{I}$ соответственно. Какой знак имеют эффективные заряды на атомах водорода и галогена? Как изменяются их значения в ряду галогеноводородов?

9.26. Используя метод ВС, опишите, как образуется связи в молекулах: а) диоксида углерода; б) аммиака; в) трифторида брома; г) тетрафторидаоксида серы; д) нитрит-иона; е) катиона нитроила; ж) катиона аммония.

9.27. Объясните, почему ковалентная связь в молекуле F_2 менее прочная, чем в молекуле Cl_2 . Наблюдается ли аналогичное упрочнение связи в молекуле S_2 по сравнению со связью в O_2 ?

9.28. Проиллюстрируйте на примере молекулы N_2 понятие σ - и π -связывания.

9.29. Определите, возможно ли существование следующих частиц (с учетом числа внешних орбиталей их центральных атомов): а) BeF_2 , BeF_4^{2-} , BeF_6^{4-} ; б) Cl_2O , ClO_2 , OF_2 , OF_4 ; в) BF_3 , BF_4^- , BF_6^{3-} ; г) SO_2 , SO_3 , SO_4 .

9.30. Определите геометрическую форму молекул PSF_3 и POF_3 .

9.31. Сравните геометрическую форму и электронное строение изолированных молекул MgF_2 и XeF_2 . В чем сходство и различие строения этих молекул?

9.32. С помощью метода ВС оцените величины валентного угла $O-N-O$ в частицах NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- и NO_3^- .

9.33. Предположите, изменился ли бы валентный угол в следующих ионах при изменении знака заряда на противоположный: а) NO_2^- , б) ICl_2^+ , в) BrF_2^- , г) ICl_4^+ ?

9.34. С чем связано существование полярных и неполярных связей? Предскажите направление вектора дипольного момента в молекулах $H-F$ и $H-C\equiv N$.

9.35. Можно ли утверждать, что, если в молекуле AB_n связи $A-B$ полярные, то сама эта молекула также полярна?

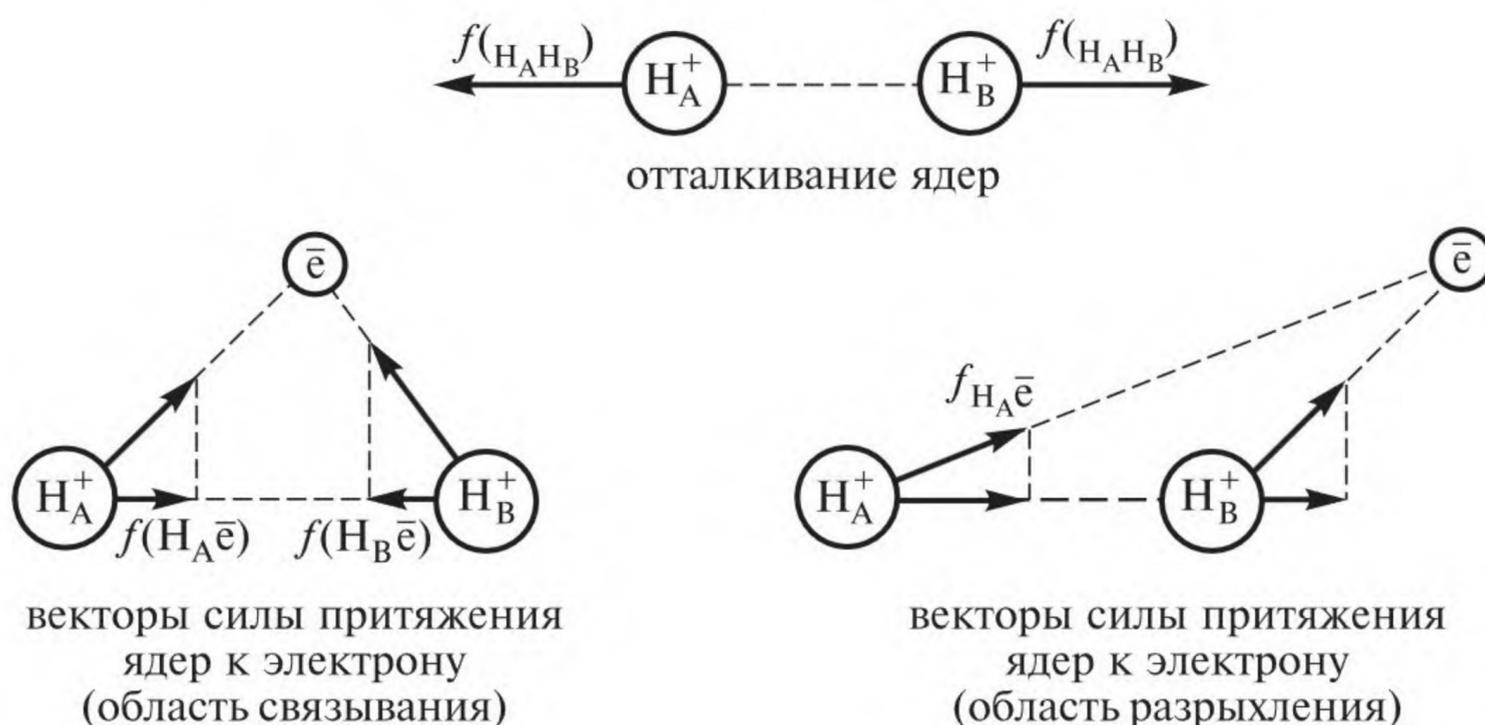
9.36. В чем причина различия дипольных моментов молекул: а) CO_2 и SO_2 ; б) PF_3 и PF_5 ; в) POF_3 и PF_5 ; г) SF_6 и SF_4 ?

9.37. Почему у молекул AlF_3 и AsF_5 дипольные моменты одинаковые, но отличаются от дипольного момента молекулы AsF_3 ?

9.38. Определите, дипольный момент какой из молекул имеет бóльшую величину: а) H_2O или OF_2 ; б) ClO_2 или Cl_2O ; в) $CSeO$ или CSO .

9.5.2. Метод молекулярных орбиталей

В методе молекулярных орбиталей (МО), в отличие от метода ВС, исходят из того, что каждый электрон взаимодействует со всеми ядрами в частице (молекуле или ионе). При этом связь необязательно образована парой электронов: например, ион H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Между двумя протонами действуют силы отталкивания, между каждым из протонов и электроном — силы притяжения. Образование частицы возможно в том случае, если взаимное отталкивание протонов компенсируется их притяжением к электрону. Это происходит, когда электрон располо-

Рис. 9.26. Области связывания и разрыхления в H_2^+

жен между ядрами — в **области связывания** (рис. 9.26). Если же электрон находится в **области антисвязывания**, или **разрыхления**, силы отталкивания не компенсируются силами притяжения.

В методе МО для описания распределения электронной плотности в многоатомной частице используется представление о **молекулярной орбитали** (подобно атомной орбитали для атома). **Молекулярные орбитали** описывают с помощью волновых функций электрона в молекуле (или в другой многоатомной частице). Каждая молекулярная орбиталь (МО), как и атомная орбиталь (АО), может быть заселена одним или двумя электронами. Состояние электрона в области связывания соответствует **связывающей** молекулярной орбитали, а в области разрыхления — **разрыхляющей** молекулярной орбитали. Распределение электронов по молекулярным орбиталям происходит по тем же правилам, что и распределение электронов по атомным орбиталям (в изолированном атоме). Молекулярные орбитали возникают путем определенных комбинаций атомных орбиталей. Число, энергию и форму МО можно определить исходя из соответствующих характеристик орбиталей атомов, составляющих молекулу.

Волновые функции, отвечающие молекулярным орбиталям в двухатомной молекуле, выражают как сумму и разность волновых функций атомных орбиталей, умноженных на некоторые коэффициенты (постоянные), которые определяются вкладом атомных орбиталей атома в молекулярную орбиталь, что зависит от электроотрицательности атомов:

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

Этот метод вычисления одноэлектронной волновой функции известен как **молекулярные орбитали в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)**. В линейной комбинации могут участвовать атомные орбитали, имеющие сходную симметрию и близкую энергию. Число молекулярных орбиталей в молекуле должно быть равно сумме атомных орбиталей.

Для квантовохимических расчетов с использованием метода МО ЛКАО было предложено два подхода. Один подход связан с так называемой «эмпирической параметризацией» — поиском подходящих приближений и подбором параметров, подгоняемых под экспериментальные, или эмпирические, данные (значения потенциала ионизации, сродства к электрону и т. д.). Соответствующие методы называют **полуэмпирическими**. Другой подход, в котором эмпирическая параметризация отсутствует, получил название **неэмпирического**.

При непрерывном изменении параметров молекул (например, расстояния между атомами) молекулярные орбитали и их энергии изменяются также непрерывно. Это позволяет построить так называемые **корреляционные диаграммы**. Они показывают, как изменяется, например, энергия орбиталей по мере сближения атомов, образующих молекулу: от больших расстояний (между изолированными атомами) до равновесных межъядерных расстояний (в устойчивой молекуле). При построении корреляционных диаграмм важно иметь в виду, что при сохранении симметрии молекулы (при изменении ее геометрической конфигурации) симметрия отдельных орбиталей также сохраняется. На корреляционных диаграммах линии, которые отвечают изменению энергии орбиталей одинакового типа симметрии, не пересекаются.

При образовании иона H_2^+ или молекулы H_2 из двух s -орбиталей атомов водорода возникает две молекулярные орбитали (рис. 9.27): одна связывающая ($\sigma_{\text{св}}$), другая — разрыхляющая (σ^*). Связывающие молекулярные орбитали получаются при сложении волновых функций, описывающих соответствующие атомные орбитали, причем энергия связывающих МО меньше, чем энергия «исходных» АО. Электроны, которые заселяют связывающие молекулярные орбитали, находятся преимущественно в пространстве между ядрами атомов, т. е. в области связывания. Разрыхляющие

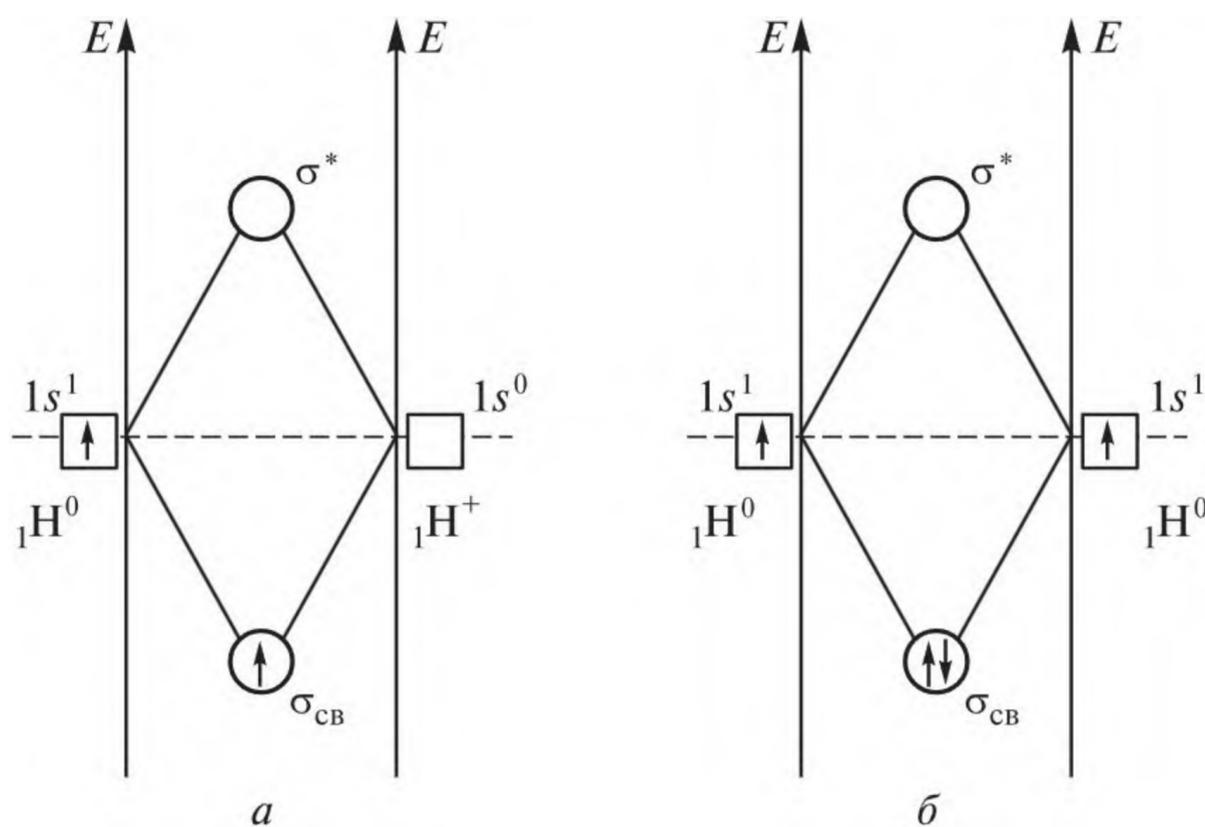


Рис. 9.27. Диаграммы МО для H_2^+ (а) и H_2 (б)

орбитали соответствуют разности волновых функций, описывающих соответствующие атомные орбитали, и их энергия выше, чем энергия исходных атомных орбиталей. Заселение электронами разрыхляющих молекулярных орбиталей способствует ослаблению связи — ее энергия уменьшается и увеличивается расстояние между атомами. В молекуле H_2 или в ионе H_2^+ электроны занимают связывающую орбиталь.

Из распределения электронов по молекулярным орбиталям можно рассчитать **порядок (кратность) связи w** :

$$w = \frac{N(\bar{e}(\sigma_{\text{св}})) - N(\bar{e}(\sigma^*))}{2n}$$

где $N(\bar{e}(\sigma_{\text{св}}))$ и $N(\bar{e}(\sigma^*))$ — число электронов в связывающих и разрыхляющих МО соответственно, n — число связей. Таким образом, в молекуле H_2 порядок связи единица. В этой молекуле реализуется двухэлектронная двухцентровая связь между атомами водорода. В случае иона H_2^+ $w = 0,5$; в нем формируется двухцентровая одноэлектронная связь. Порядок связи напрямую влияет на ее прочность: чем выше порядок связи, тем больше энергия связи и меньше ее длина.

Рассмотрим три случая взаимодействия: атом водорода — гидрид-ион, атом гелия — катион гелия, два атома гелия (рис. 9.28). Два электрона, в соответствии с принципом минимума энергии и запретом Паули, расположены на связывающей МО (с более низкой энергией). В первых двух случаях разрыхляющая МО заселена одним электроном, и заселении молекулярных орбиталей энергетически выгодно. Последний (третий) случай не дает выигрыша энергии, потому-то молекулы He_2 не существует (экспериментально давно установлено, что гелий *всегда* находится в атомарном состоянии). Экспериментальные значения энергии связи подтверждают, что образование частиц, в которых разрыхляющие орбитали заселены электронами, всегда энергетически менее выгодно, чем образование частиц, все электроны которых находятся только на связывающих орбиталях (табл. 9.13).

В результате комбинации двух p -орбиталей взаимодействующих атомов могут образоваться два типа молекулярных орбиталей. Из двух p -орбиталей, направленных вдоль линии связи, образуются одна связывающая ($\sigma_{\text{св}}$) и одна разрыхляющая (σ^*) орбитали. Из p -орбиталей, оси которых перпен-

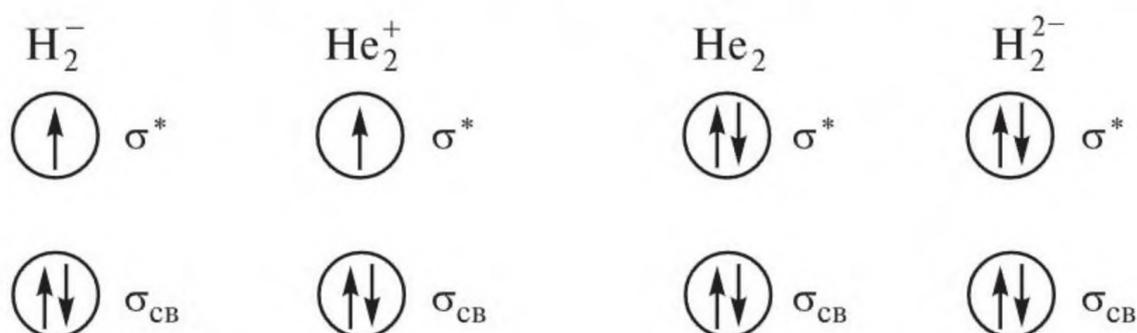


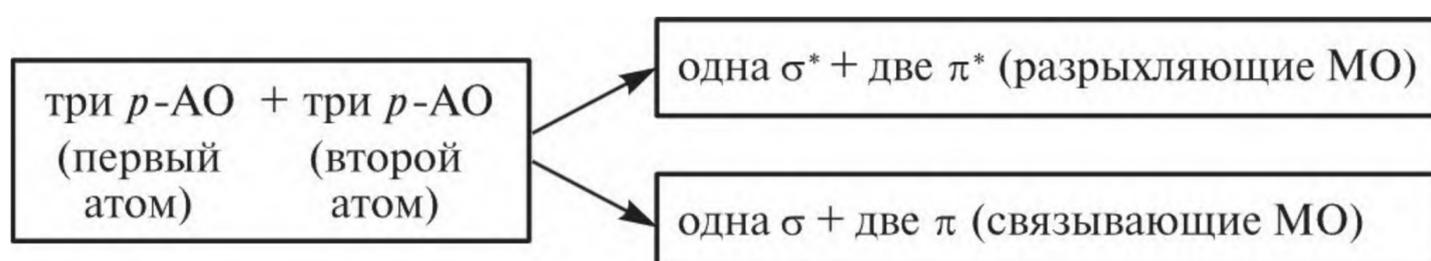
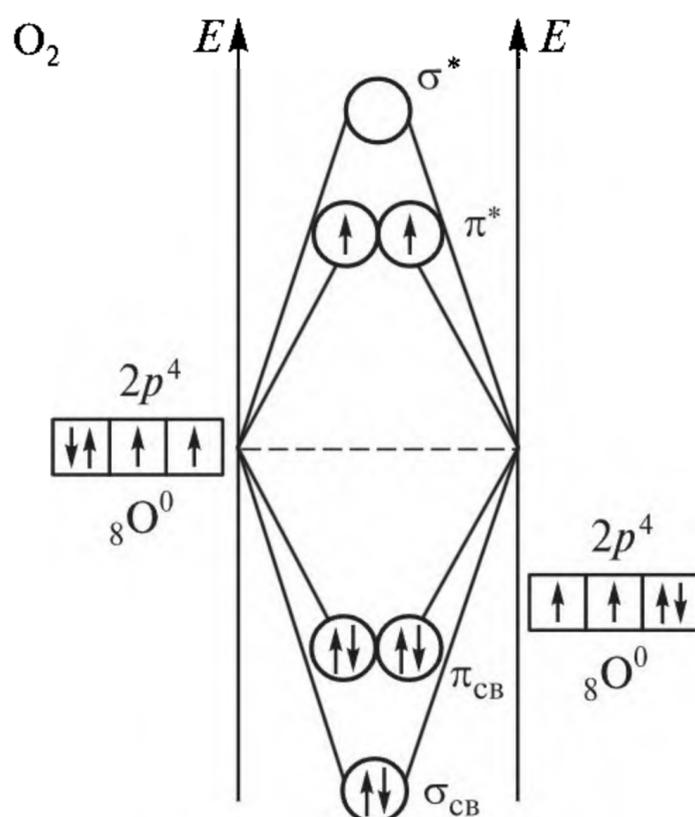
Рис. 9.28. Энергетические диаграммы МО для частиц H_2^- , He_2^+ , He_2 , H_2^{2-}

Таблица 9.13

Образование молекулярных орбиталей из атомных s -орбиталей

Частица	H_2^+	H_2	H_2^-	He_2^+	He_2 (He_2^{2-})
Энергия связи E_0 , кДж/моль	255	436,0	142	322,2	0,0 (0,0)
Электронные формулы МО	$(\sigma_{\text{св}})$	$(\sigma_{\text{св}})^2$	$(\sigma_{\text{св}})^2(\sigma^*)^1$	$(\sigma_{\text{св}})^2(\sigma^*)^1$	$(\sigma_{\text{св}})^2(\sigma^*)^2$

дикулярны линии связи, образуются две связывающие ($\pi_{\text{св}}$) и две разрыхляющие (π^*) орбитали (рис. 9.29). Если при заселении электронами молекулярных орбиталей следовать тем же правилам, что и при заполнении атомных орбиталей в изолированных атомах, можно определить электронное строение двухатомных молекул и ионов, например O_2 (рис. 9.30), O^{2+} , O_2^{2-} (рис. 9.31). Энергетическая диаграмма, отвечающая взаимодействию двух атомов кислорода, включает связывающую $\sigma_{\text{св}}$ -МО и разрыхляющую σ^* -МО, которые возникают из $2s$ -АО кислорода. Обе МО заселены двумя электронами; они не влияют на энергию частицы и могут быть исключены из дальнейшего рассмотрения (на рис. 9.30 эти МО не изображены). При взаимодействии p -орбиталей атомов кислорода образуется шесть молекулярных орбиталей: одна $\sigma_{\text{св}}$, одна σ^* , две $\pi_{\text{св}}$ и две π^* , причем три связывающие (одна $\sigma_{\text{св}}$ и две $\pi_{\text{св}}$) полностью заселены (шестью электронами), а оставшиеся два электрона, в соответствии с правилом Хунда, разме-

Рис. 9.29. Из шести p -АО образуется шесть МОРис. 9.30. Диаграмма МО парамагнитной молекулы O_2 ($w = 2$)

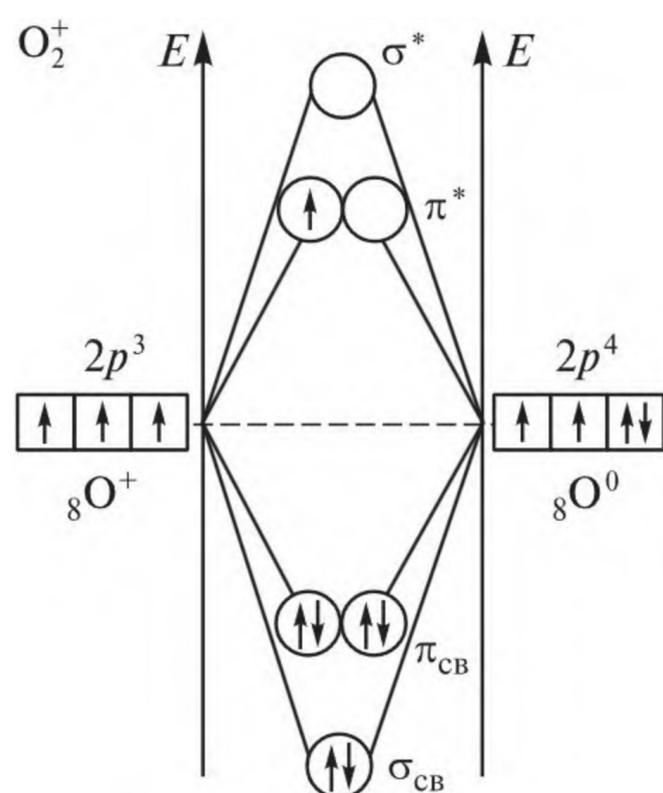
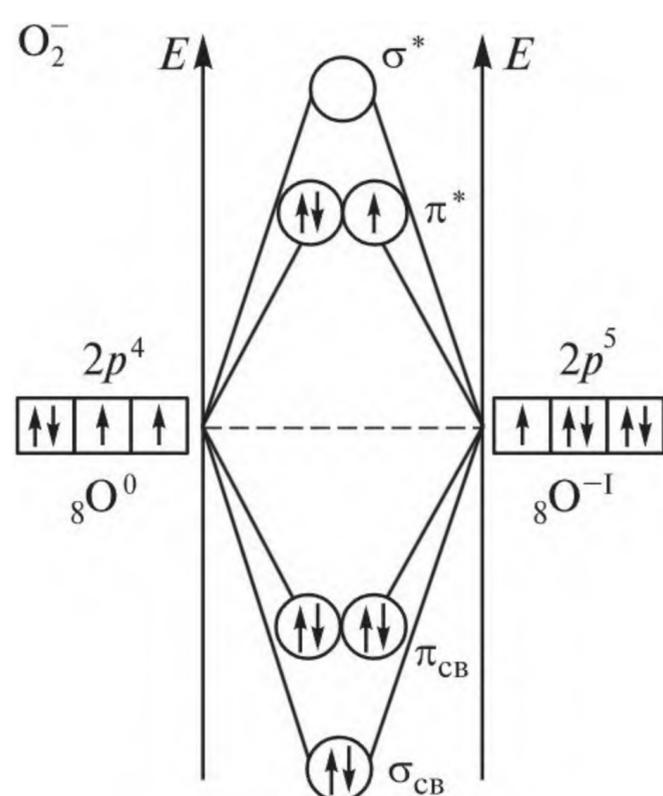
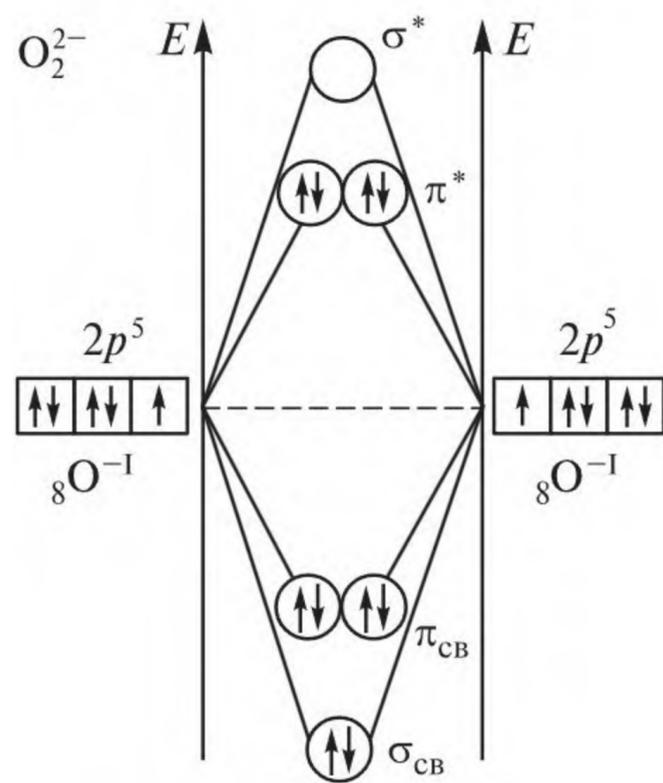
*a**б**в*

Рис. 9.31. Диаграммы МО парамагнитных ионов O_2^+ (*a*; $w = 2,5$) и O_2^- (*б*; $w = 1,5$) и диамагнитного иона O_2^{2-} (*в*; $w = 1$)

щаются на двух π^* -орбиталях (рис. 9.30). Следовательно, в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона на разрыхляющих МО, т. е. эта молекула парамагнитна. Таким образом, метод МО позволяет выявить парамагнитные частицы с четным числом электронов.

Для молекул $O=O$ и $N\equiv N$ порядок (кратность) связи, рассчитанный методом молекулярных орбиталей и методом валентных связей, совпадает (рис. 9.32).

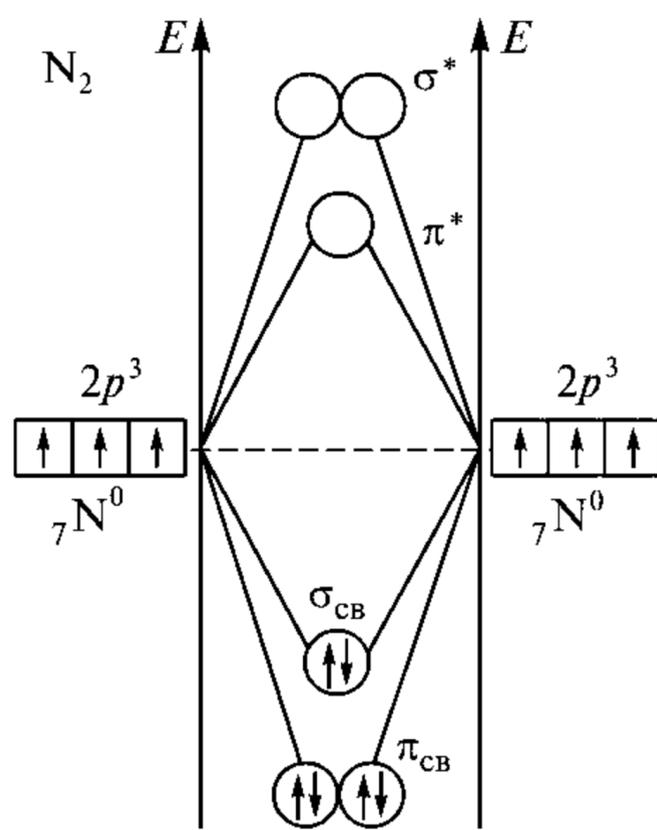


Рис. 9.32. Диаграмма МО диамагнитной молекулы N_2 ($w = 3$)

Метод МО, в отличие от метода ВС, допускает дробные значения порядка связи (табл. 9.14).

Таблица 9.14

Заселенность МО и порядок связи в некоторых частицах

Частица	H_2^+	H_2	H_2^- (или He_2^+)	H_2^{2-} (или He_2)
Число \bar{e} на связывающих МО	1	2	2	2
Число \bar{e} на разрыхляющих МО	0	0	1	2
Порядок связи w	0,5	1	0,5	0
Возможность образования связи	Есть	Есть	Есть (есть)	Нет (нет)

Закономерности изменения параметров связи (порядка, энергии и длины) можно проследить на примере молекулы и молекулярных ионов кислорода. Рассмотрим заселение электронами молекулярных орбиталей катионов и анионов диоксида (рис. 9.31, табл. 9.15). В этих ионах шесть электронов полностью заселяют три связывающие орбитали, а на разрыхляющих π^* -орбиталях появляется один электрон (в катионе диоксигенила O_2^+), три электрона (в анионе O_2^-) либо четыре электрона (в пероксид-ионе O_2^{2-}).

Таблица 9.15

Параметры связи в молекулярных ионах дикислорода

Ион	O_2^{2+}	O_2^+	O_2^-	O_2^{2-}
Энергия связи E_0 , кДж/моль	—	646	397	—
Порядок связи w	3	2,5	1,5	1
Длина связи r_0 , пм	—	112	134	150
Электронные формулы МО	$(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4$	$(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4(\pi^*)^1$	$(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4(\pi^*)^3$	$(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4(\pi^*)^4$

Катион дикислорода O_2^{2+} с тройной связью пока не обнаружен. Соединения, содержащие катион O_2^+ (например $O_2[AsF_6]$), достаточно хорошо изучены. Анионы O_2^- обнаружены в узлах кристаллической решетки надпероксидов щелочных и щелочноземельных элементов, таких как KO_2 и $Ba(O_2)_2$. Эти соединения очень неустойчивы; они относятся к сильным окислителям. Пероксид-ион O_2^{2-} присутствует в кристаллических пероксидах (также сильных окислителях).

С помощью квантовохимических расчетов было установлено, что σ^* -орбитали отвечают более высокой энергии (и располагаются выше на энергетических диаграммах), чем π^* -орбитали, а $\sigma_{св}$ -орбитали могут находиться как ниже по энергии, чем $\pi_{св}$ -орбитали (например, для атомов кислорода и фтора), так и выше (при образовании связей атомами бора, углерода, азота и другими).

В молекуле азота, в отличие от молекулы дикислорода, среди рассматриваемых молекулярных орбиталей наиболее низкой энергией обладают $\pi_{св}$ -орбитали. Именно они заселяются электронами в первую очередь. В молекуле N_2 все шесть $2p$ -электронов атомов азота расположены на связывающих орбиталях, а разрыхляющие орбитали не заселены электронами (рис. 9.32). Этим объясняется более высокая прочность молекулы $N \equiv N$ по сравнению с $O = O$ и меньшая длина связи азот—азот (табл. 9.16).

Из энергетической диаграммы молекулы азота (рис. 9.32) видно, что для образования катиона N_2^+ надо удалить один электрон со связывающей ($\sigma_{св}$) орбитали, аниона N_2^- — добавить один электрон на разрыхляющую

Таблица 9.16

Параметры связи в молекулах O_2 и N_2 .

Молекула	Порядок связи w	Энергия связи E_0 , кДж/моль	Длина связи r_0 , пм
O_2	2	498	121
N_2	3	945	110

(π^*) орбиталь. Таким образом, превращение молекулы N_2 в любой из этих ионов приведет к уменьшению порядка связи, т. е. к уменьшению ее энергии и к увеличению межатомного расстояния. Например, для катиона N_2^+ : энергия связи азот—азот 846 кДж/моль, длина связи 112 пм.

Энергия ионизации частицы определяется энергией **высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)**, или **верхней заполненной**¹, которая может быть как больше, так и меньше энергий ионизации изолированных атомов. Так, энергия ионизации молекулы азота (1503 кДж/моль) выше, чем для атома азота (1402 кДж/моль), поскольку ВЗМО молекуле N_2 — это σ -связывающая орбиталь, более низкая по энергии, чем $2p$ -орбитали атома азота. В то же время энергия ионизации молекулы кислорода (1164 кДж/моль) ниже, чем атома кислорода (1314 кДж/моль), поскольку ВЗМО молекулы O_2 — это π^* -орбиталь, энергия которой больше, чем у $2p$ -АО.

При образовании гетероядерной молекулы (состоящей из атомов разных элементов) орбитали атома элемента с большей электроотрицательностью всегда располагаются на энергетической диаграмме ниже. При образовании молекулы фтороводорода комбинация $1s$ -орбитали атома водорода и $1s$ - или $2s$ -орбитали атома фтора невозможна, так как эти орбитали сильно различаются по энергии. Поэтому s -орбитали атома фтора не участвуют в ЛКАО и образуют **несвязывающие σ^0 -МО**, энергии которых равны энергиям исходных s -орбиталей атома фтора. Заселение электронами несвязывающих орбиталей не влияет на порядок и энергию связи в молекуле. Ближе всего по энергии оказываются $1s$ -АО водорода и $2p$ -АО фтора. Комбинация этих орбиталей приводит к появлению двух МО — связывающей $\sigma_{св}$ и разрыхляющей σ^* (рис. 9.33). Остальные $2p$ -орбитали атома фтора нельзя комбинировать с $1s$ -орбиталями атома водорода из-за их разной симметрии (относительно межъядерной оси). Они образуют несвязывающие π^0 -МО, энергия которых равна энергии исходных $2p$ -орбиталей атома фтора.

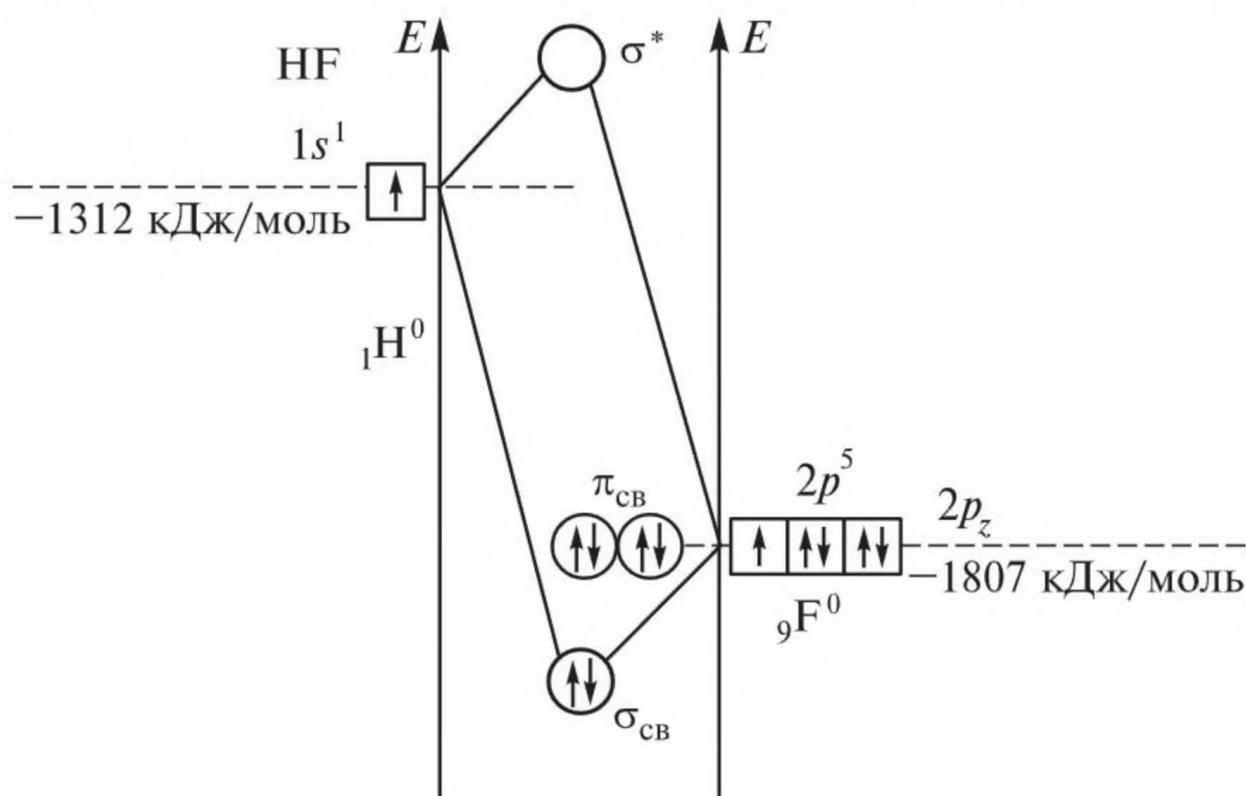


Рис. 9.33. Диаграмма МО молекулы HF

¹ Иногда используют сокращение НОМО — от *англ.* highest occupied molecular orbital.

Молекулярные орбитали молекулы монооксида азота появляются как комбинация $2p$ -орбиталей атомов кислорода и азота (рис. 9.34). Следует отметить, что энергия $2p$ -орбиталей атома кислорода ниже, чем у менее электроотрицательного атома азота; взаимное расположение связывающих орбиталей $\sigma_{\text{св}}$ и $\pi_{\text{св}}$ определяется атомом азота. В молекуле NO порядок связи 2,5.

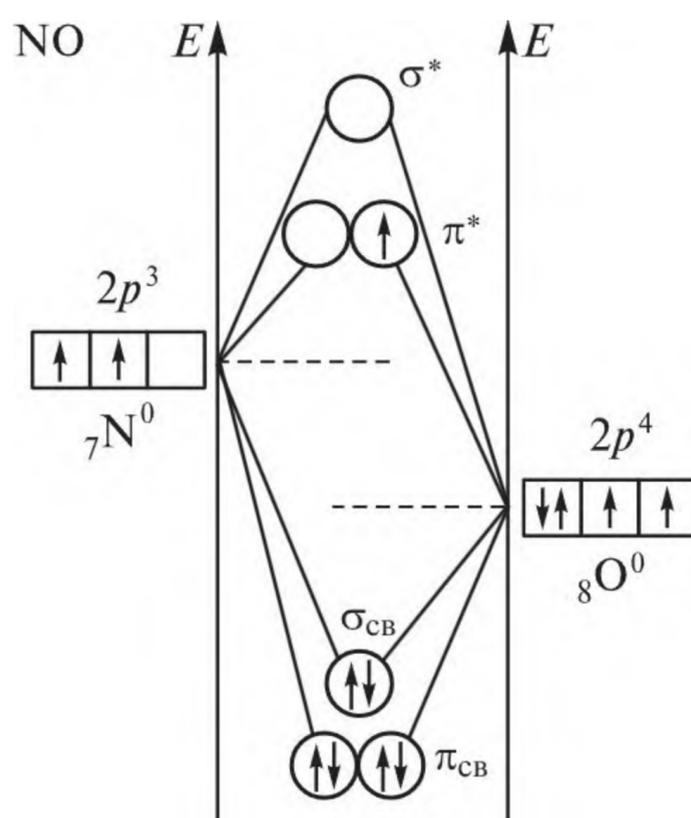


Рис. 9.34. Диаграмма МО молекулы NO

Используя метод МО, можно объяснить также строение гетероядерной молекулы монооксида углерода (рис. 9.35). Молекулы CO и N_2 изоэлектронны (содержат одинаковое количество электронов) и однотипны по строению. Этим объясняется сходство физических свойств газообразных CO и N_2 (плотность, температура кипения и растворимость в воде). Однако химические свойства этих газов различаются существенно. В молекуле CO, как и в молекуле N_2 , порядок связи 3; связь $\text{C}\equiv\text{O}$ очень прочная (энергия связи 1076 кДж/моль). В молекуле CO имеются две несвязы-

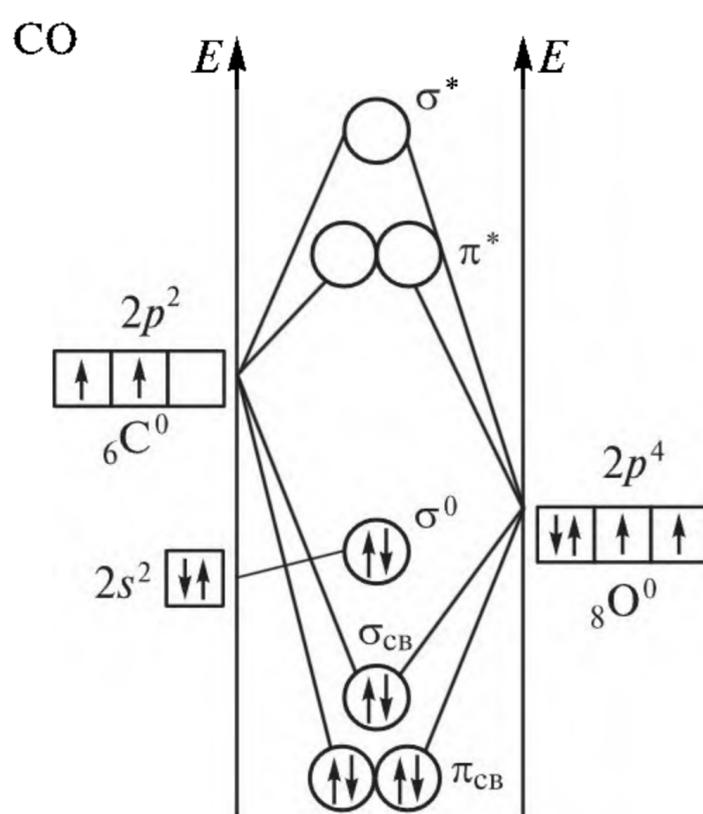


Рис. 9.35. Диаграмма МО молекулы CO

вающие орбитали с неподеленными парами электронов (рис. 9.35). Одна из них (σ^0 на рис. 9.35 может активно участвовать в образовании комплексов с атомами металлов.

В молекулах, которые содержат более двух атомов, молекулярные орбитали называются многоцентровыми и представлены линейной комбинацией орбиталей всех связанных атомов. Молекулярные орбитали не локализованы, т. е. электронная плотность, отвечающая каждой орбитали, почти равномерно распределена по всему объему молекулы. Однако с помощью математических преобразований можно выделить локализованные молекулярные орбитали определенной формы, соответствующие отдельным двух- и трехцентровым связям или неподеленным парам электронов.

Рассмотрение многоцентровых связей в рамках метода молекулярных орбиталей позволяет описать строение электронодефицитных и электроноизбыточных частиц.

Простейший пример частицы с трехцентральной связью — электронодефицитный молекулярный ион H_3^+ . Из трех s -орбиталей трех атомов водорода образуются три молекулярные орбитали: связывающая, несвязывающая и разрыхляющая (рис. 9.36). Пара электронов заселяет связывающую орбиталь. В результате возникает трехцентровая двухэлектронная связь, порядок которой 0,5. Образование частицы $\text{H}_2 + \text{H}^+ = \text{H}_3^+$ сопровождается выделением существенного количества энергии (293 кДж/моль). Из энергетической диаграммы иона H_3^+ можно сделать вывод, что достаточно прочная связь в системе из трех атомов образуется при наличии всего двух электронов, заселяющих $\sigma_{\text{св}}$ -МО. Третьему и четвертому электронам (если бы они присутствовали в частице) пришлось бы занять несвязывающую σ^0 -орбиталь, и они не оказали бы никакого влияния на прочность связи.

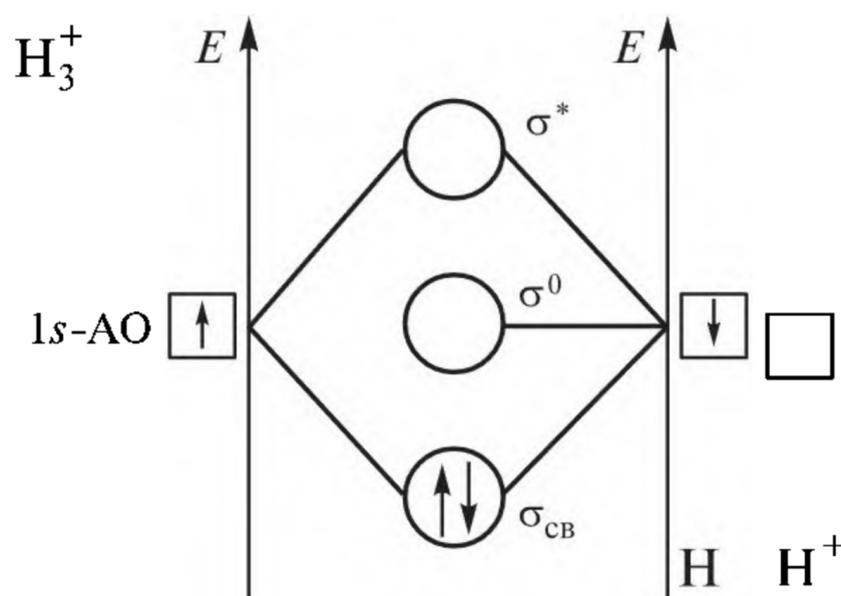


Рис. 9.36. Диаграмма МО частицы H_3^+

Из энергетической диаграммы молекулярных орбиталей иона HF_2^- (рис. 9.37) видно, что в образовании связи в этой трехатомной системе участвует только пара электронов на $\sigma_{\text{св}}$ -МО. Восемь электронов в виде четы-

рех неподеленных пар не участвуют в σ -связях (и на рисунке они не показаны); еще одна пара электронов размещается на несвязывающей σ^0 -МО и также не вносит вклада в энергетические характеристики частицы.

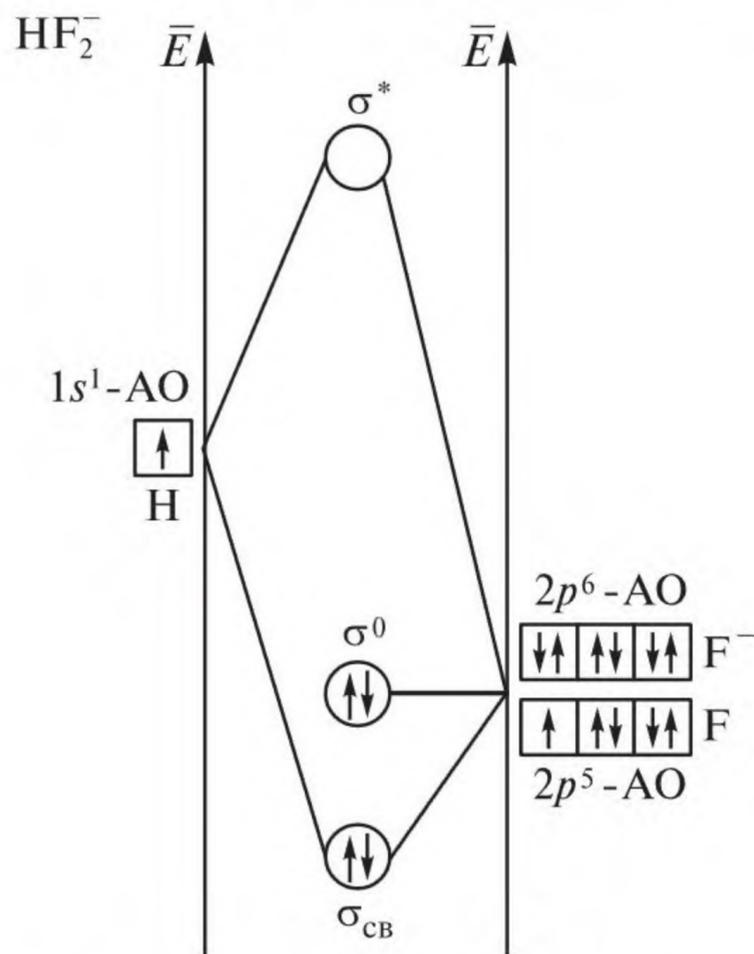


Рис. 9.37. Диаграмма МО частицы HF_2^-

Электроноизбыточными обычно называют частицы, атомы которых содержат больше валентных электронов, чем необходимо для образования

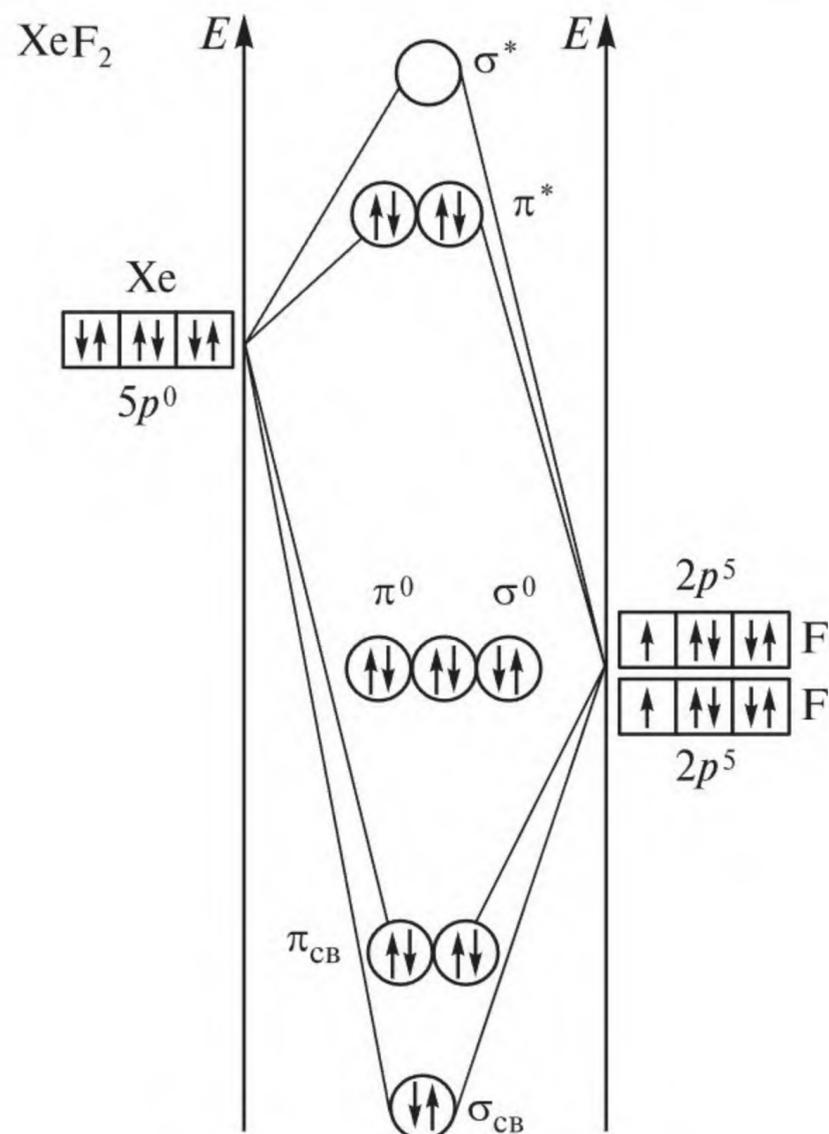


Рис. 9.38. Диаграмма МО молекулы XeF_2

двухэлектронных двухцентровых связей, например молекула XeF_2 . В XeF_2 при взаимодействии p -орбиталей трех атомов (рис. 9.38) образуются три молекулярные орбитали, в результате возникает трехцентровая четырехэлектронная связь.

В молекуле, как и в изолированном атоме, переход электронов с одного энергетического уровня на другой, более высокий, сопровождается поглощением кванта энергии. Это проявляется в электронных спектрах поглощения. Строение молекулярных спектров значительно сложнее, чем атомных. В молекуле в процессах, связанных с переходами в УФ и видимом диапазонах, участвуют не только электроны, но и ядра, поэтому их движение также отображается в молекулярном спектре. Ядра атомов могут совершать вращательное движение вокруг центра тяжести молекулы и колебательное движение вблизи равновесных положений. Оба вида движения подчиняются законам квантовой механики, поэтому молекулярные спектры, как и атомные, дискретны.

Вопросы

9.39. Может ли образоваться химическая связь между атомами при следующем количестве электронов в областях разрыхления и связывания?

Вариант	а)	б)	в)	г)
Число \bar{e} в области разрыхления	1	2	3	2
Число \bar{e} в области связывания	2	2	2	3

9.40. Составьте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей молекул Li_2 , C_2 , F_2 . Укажите порядок связи в этих молекулах.

9.41. Используя метод МО, определите, существуют ли следующие частицы: а) H_2^- , H_2^{2-} ; б) B_2^0 , Ne_2^0 ; в) H_2^+ , H_2^{2+} ; г) C_2^+ , C_2^- .

9.42. Используя метод МО, сравните прочность связи в следующих рядах частиц: а) H_2^+ , H_2 , H_2^- и H_2^{2-} ; б) B_2 , C_2 , N_2 и O_2 ; в) O_2^+ , O_2 , O_2^- и OH^- ; г) Li_2^+ , Li_2 , Li_2^- и LiH .

9.43. Составьте диаграммы молекулярных орбиталей частиц NO^+ , NO и NO^- . Для каждой частицы определите порядок связи. В какой из указанных частиц связь наиболее прочная?

9.44. Используя метод МО, определите, какие частицы парамагнитны, а какие диамагнитны: а) N_2 , б) H_2^- , в) H_2 , г) H_2^+ .

9.45. Постройте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей частиц BeH_2 и CH_4 (с учетом образования многоцентровых связей). Почему эти частицы устойчивы?

10 Агрегатные состояния вещества

10.1. Межмолекулярные взаимодействия

10.1.1. Силы Ван дер Ваальса

В обычных условиях существуют не изолированные молекулы и ионы, а вещество в определенном агрегатном состоянии — газообразном, жидком или твердом. Переход из одного агрегатного состояния в другое не приводит к изменению состава вещества, но сопровождаются структурными изменениями.

В **твердом состоянии** вещества (**твердые тела**) сохраняют свою форму. Атомы, ионы или молекулы в твердом веществе совершают слабые (незначительные) колебания относительно своего равновесного (фиксированного) положения. Связь между частицами в твердых телах может быть ионной, ковалентной, металлической, водородной; возможны также межмолекулярные взаимодействия различной природы. Во многих твердых телах присутствуют одновременно связи нескольких типов.

В **жидком состоянии** вещества текучи и не имеют определенной формы, но жидкости характеризует постоянный объем. Благодаря сильному взаимному притяжению молекул жидкости характеризуются наличием так называемого *ближнего порядка*, т. е. упорядоченностью взаимного расположения соседних молекул. В жидкостях при столкновениях молекул со своими ближайшими соседями (что постоянно имеет место) редко совершаются такие перемещения, которые приводят к изменению ближайшего окружения частиц, из которых состоит жидкость. Влияние жидкой среды (растворителя) на протекание реакций может быть весьма значительным, особенно если молекулы растворителя полярны.

Газообразное состояние вещества характеризуется слабыми взаимодействиями между частицами. Благодаря свободному движению молекул газы заполняют весь предоставляемый им объем. Газы, как правило, химически более активны, чем жидкости и твердые вещества.

Особое состояние газообразных веществ называется **плазмой** (*от греч. пласма — изваяние*). **Плазма** — это частично или полностью ионизированный газ. Она образуется в результате ионизации атомов и молекул при высоких температурах, под действием электромагнитных полей высокой энергии и потоков заряженных частиц. В отличие от нейтрального газа, в плазме происходит одновременное взаимодействие множества частиц, а под действием электромагнитного поля появляются пространственные

заряды и токи. В состоянии плазмы находится почти вся Вселенная — звезды, галактические туманности, межзвездная среда. В солнечной системе плазма существует как солнечный ветер.

Большинство химических реакций происходит в газах или в жидкостях (в том числе в растворах), где частицы достаточно подвижны. Твердофазные реакции (в твердых телах) встречаются реже, например твердофазная полимеризация мономеров в кристаллическом или стеклообразном состоянии происходит под действием радиоактивного излучения.

Ван-дер-ваальсовы силы — это все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания, название в честь Ван дер Ваальса¹, который впервые объяснил свойства реальных газов и жидкостей межмолекулярными взаимодействиями. Ван-дер-ваальсовы силы существуют в реальных газах (что отличает их от идеальных), объясняют свойства жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ.

Ван-дер-ваальсовы силы в основном имеют кулоновскую природу — взаимодействия происходят между электронами и ядрами соседних молекул. При определенном межмолекулярном расстоянии силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система.

По энергии ван-дер-ваальсовы силы заметно уступают химическим связям. Например, силы, связывающие атомы хлора в молекуле хлора (243 кДж/моль), почти в 10 раз превосходят силы, удерживающие вблизи друг друга молекулы Cl_2 (25 кДж/моль). Но без этого слабого межмолекулярного притяжения существование жидкого и твердого хлора было бы невозможно.

Между молекулами, имеющими постоянный дипольный момент (например, $\mu(\text{HCl}) = 1,05$ Д; $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ Д; $\mu(\text{SO}_2) = 1,63$ Д), возникает **диполь-дипольное притяжение** (взаимодействие постоянных диполей называют «ориентационным» взаимодействием). Полярные молекулы, в которых центры «тяжести» положительного и отрицательного зарядов не совпадают, ориентируются определенным образом так, чтобы рядом находились концы с разноименными зарядами, и между ними возникает притяжение.

Энергия притяжения между двумя диполями (энергия Кеезома²) $E_{\text{ориент}}$ выражается соотношением:

$$E_{\text{ориент}} = -2\mu_1^2\mu_2^2/3kTr^6$$

где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты взаимодействующих диполей, r — расстояние между ними, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная тем-

¹ ВАН ДЕР ВААЛЬС Ян (Йан) Дидерик (1837–1923) — голландский (нидерландский) физик. Автор теории межмолекулярного взаимодействия. Известен также исследованием уравнения состояния газов и жидкостей. Лауреат Нобелевской премии по физике (1910).

² КЕЕЗОМ Виллем Хендрик (1876–1956) — голландский (нидерландский) физик. Изучал свойства веществ (в частности, гелия) при сверхнизких температурах; измерил температуру кипения жидкого гелия, упругость его паров, диэлектрическую проницаемость, поверхностное натяжение, теплопроводность, теплоту плавления, сжимаемость и вязкость; впервые получил твердый гелий.

пература. Диполь-дипольное притяжение может осуществляться только в тех веществах (как правило, твердых и жидких), в которых энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул, например в жидком хлороводороде.

Полярная молекула способна поляризовать неполярные молекулы, оказавшиеся поблизости, т. е. индуцировать в них диполь (перераспределение зарядов). Между полярной и неполярной молекулами возникает **индукционное притяжение** (взаимодействие постоянного диполя с наведенным диполем). Поляризация (наведение диполя) под действием внешнего поля обусловлена **поляризуемостью** (α) молекул: под действием заряженных концов молекулярных диполей электронные облака неполярных молекул смещаются, неполярная молекула поляризуется, молекулы притягиваются друг к другу, хотя и намного слабее, чем две полярные молекулы.

Энергия (индукционного) притяжения между постоянным и наведенным диполями (**энергия Дебая**¹) $E_{\text{инд}}$ определяется как

$$E_{\text{инд}} = -2\mu_1\mu_2\alpha/r^6$$

где μ_1 и μ_2 — постоянный и наведенный дипольные моменты взаимодействующих молекул. Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость большинства молекул невелика. Индукционное взаимодействие диполей проявляется только на небольших расстояниях, как правило, в растворах полярных соединений в неполярных растворителях или в растворах неполярных соединений в полярных растворителях.

Между неполярными молекулами может возникать кратковременное **дисперсионное (лондоновское) притяжение** (взаимодействие между мгновенным и наведенным диполями). Электроны, которые находятся в постоянном движении, в некий момент могут оказаться сосредоточенными с одной стороны неполярной молекулы и индуцировать в ней диполь. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними возникает кратковременное взаимодействие.

Энергия дисперсионного взаимодействия (**силы Лондона**) $E_{\text{дисп}}$ определяется как

$$E_{\text{дисп}} = -2\mu_{\text{мгн}}^2\alpha^2/r^6$$

где $\mu_{\text{мгн}}$ — момент мгновенного диполя. Энергия дисперсионного притяжения зависит от размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Силы Лондона можно считать самыми слабыми из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они наиболее универсальные, так как возникают между любыми молекулами, например в молекулярных кристаллах. Лондо-

¹ ДЕБАЙ (ДЕБЬО) Петер Джозеф Уильям (1884–1966) — американский физик. Исследовал дипольные моменты молекул в растворах полярных и неполярных растворителей; разработал теорию дипольных моментов, а также теорию сильных электролитов. Известен работами в области физики и химии конденсированных состояний и структурной химии. Лауреат Нобелевской премии по химии (1936).

Таблица 10.1

Вклады межмолекулярных взаимодействий разных типов в энергию кристаллической решетки

Вещество	μ , Д	$E_{\text{ориснт}}$, %	$E_{\text{инд}}$, %	$E_{\text{дисп}}$, %	$T_{\text{кип}}$, К
Хе	0	0	0	100	161
HBr	0,8	3	2	95	186
H ₂ O	1,9	77	4	19	373

новские силы вносят также определенный вклад в межмолекулярное притяжение между полярными молекулами в кристаллической решетке (табл. 10.1).

Межмолекулярное взаимодействие усиливается с увеличением дипольных моментов молекул (при этом увеличивается энергия диполь-дипольного взаимодействия), а также с увеличением размеров атомов и молекул (увеличивается энергия дисперсионных взаимодействий). Чем сильнее межмолекулярное притяжение и чем больше массы атомов и молекул, тем выше температуры плавления молекулярных кристаллов и температуры кипения жидкостей; эта закономерность проявляется, например, в ряду галогенов (табл. 10.2).

Таблица 10.2

Температуры плавления и кипения галогенов

Галоген	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$T_{\text{пл}}$, К	172	266	387
$T_{\text{кип}}$, К	239	332	456

Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их полному объединению. Однако на очень малых расстояниях начинает проявляться межэлектронное отталкивание. Энергия отталкивания молекул определяется выражением:

$$E(\text{отталкивания}) = k/r^n$$

где k — постоянная отталкивания; обычно $n = 12$ (в некоторых случаях $n = 5-15$).

Общее уравнение, определяющее энергию межмолекулярного взаимодействия (E_M) при постоянной температуре (уравнение Леннард-Джонса¹), в большинстве случаев имеет вид

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

Это уравнение называют также «потенциалом 6–12», поскольку энергия притяжения обратно пропорциональна r^6 , а энергия отталкивания — r^{12} .

¹ ЛЕННАРД-ДЖОНС Джон Эдвард (1894–1954) — английский химик-теоретик. Один из основоположников квантовой химии; участвовал в разработке метода молекулярных орбиталей.

Вопросы

10.1. Как влияет энергия межмолекулярного взаимодействия на температуру плавления и кипения веществ? Предположите, как изменится температура плавления в ряду благородных газов: He, Ne, Ar, Kr, Xe.

10.2. Расположите (не пользуясь справочными данными) следующие вещества в порядке возрастания их температур кипения: CO, Xe, H₂, HCl.

10.3. Объясните эмпирическое правило «подобное растворяется в подобном» (т. е. полярные вещества лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных растворителях) на основе представлений о межмолекулярных связях.

10.1.2. Водородная связь

В 80-е гг. XIX в. русские химики Ильинский¹ и Бекетов² обнаружили, что в соединениях водорода с фтором, кислородом или азотом атом водорода может образовывать дополнительную связь с атомами элементов, имеющих высокую ЭО, и далее входить в состав соседней или той же самой молекулы. Такая химическая связь получила название водородной. **Водородная связь** — это взаимодействие между двумя электроотрицательными атомами А и В одной или разных молекул, опосредованное атомом водорода. Водородную связь обычно изображают тремя точками (в отличие от ковалентной, обозначаемой сплошной линией): А—Н…В.

Водородные связи существуют во многих веществах. Они возникают, как правило, с атомами фтора, азота и кислорода (наиболее электроотрицательных элементов), реже при участии атомов хлора, серы и других неметаллов. В большинстве случаев водородная связь слабее ковалентной, но существенно сильнее межмолекулярного притяжения в твердых и жидких веществах.

Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением атомов, несущих частичный заряд, — Н^{δ+} к В^{δ-}. Такую связь может образовать только атом водорода, ковалентно связанный с электроотрицательным атомом, который в значительной степени смещает на себя электронную плотность и создает на атоме водорода весьма существенный положительный заряд. Например, в молекуле спирта водородную связь может образовать только водород гидроксильной группы, связанный с кислородом (но не с углеродом).

При описании механизма образования водородной связи используют понятия диполь-дипольного взаимодействия двух молекул или донорно-

¹ ИЛЬИНСКИЙ Михаил Александрович (1856–1941) — русский и советский химик-органик. Известен работами в области синтеза органических красителей.

² БЕКЕТОВ Николай Николаевич (1827–1911) — русский химик. Один из основоположников физической химии. Впервые создал термохимические лаборатории, заложил основы метода алюмотермии.

акцепторной связи между электроотрицательным атомом с неподеленной парой электронов и атомом водорода. В отличие от других межмолекулярных взаимодействий водородная связь обладает свойствами направленности и насыщенности, поэтому ее нередко считают одной из разновидностей ковалентной связи. Этот вид взаимодействия может быть описан с помощью метода молекулярных орбиталей как трехцентровая двухэлектронная связь (см. рис. 9.37).

Один из критериев наличия водородной связи — расстояние между атомом водорода и электроотрицательным атомом: оно должно быть меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов¹ этих атомов. Чаще встречаются **несимметричные водородные связи** $A-H\cdots B$, в которых расстояние $H\cdots B$ больше, чем $A-H$. Однако в некоторых соединениях, например в фтороводороде, содержатся **симметричные водородные связи** $F-H-F$. Угол $A-H\cdots B$ обычно близок к 180° .

Прочные водородные связи образуются во многих жидких веществах — вода, фтороводород, кислородсодержащие неорганические кислоты, карбоновые кислоты, фенолы, спирты, аммиак, амины (рис. 10.1). Атомы кислорода и азота, необходимые для образования водородных связей, содержатся во всех углеводах, белках и нуклеиновые кислоты. Самые сильные водородные связи образуют атомы фтора. В симметричном ионе $[F-H-F]^-$ энергия водородной связи >150 кДж/моль, что сопоставимо с энергией ковалентной связи. Энергия водородной связи между молекулами воды значительно меньше (22 кДж/моль).

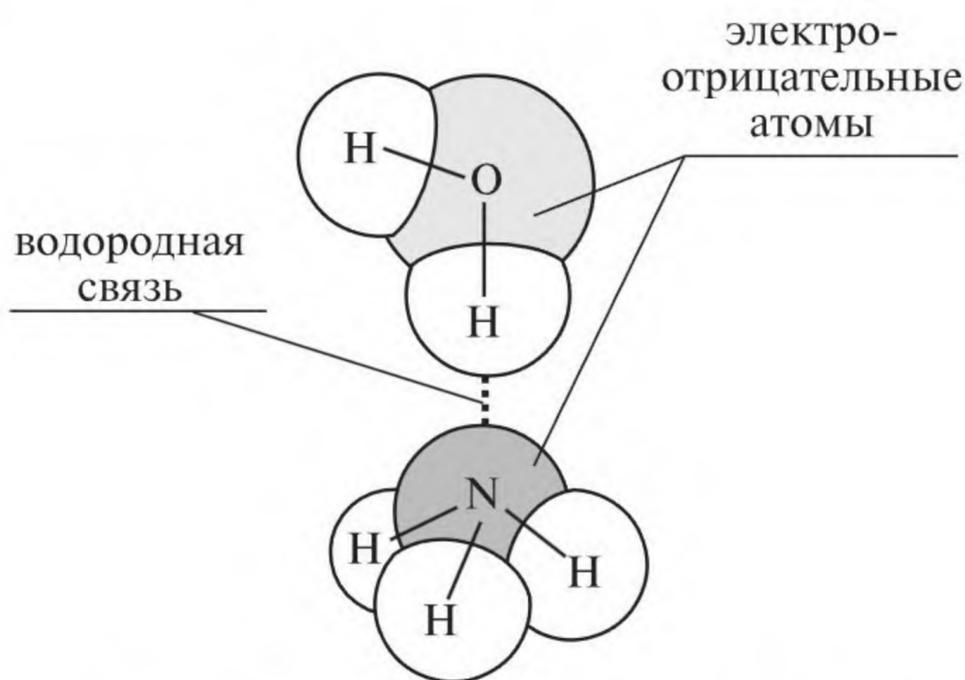


Рис. 10.1. Образование водородной связи

При кристаллизации водородные связи обычно сохраняются. Поэтому кристаллические структуры веществ, содержащих водородные связи,

¹ Существует два типа ван-дер-ваальсовых радиусов: кристаллический ван-дер-ваальсов радиус, который определяет кратчайшее расстояние между атомами соседних молекул в кристаллической решетке, и газокинетический ван-дер-ваальсов радиус, который характеризует максимальное сближение молекул при столкновении в газовой фазе. В настоящее время термин «ван-дер-ваальсов радиус» чаще всего относится к атомным кристаллическим радиусам.

имеют вид цепей (например, метанол), плоских двухмерных слоев (борная кислота), пространственных трехмерных сеток (лёд).

Если связь $A-H \cdots B$ объединяет части одной молекулы, ее называют **внутримолекулярной водородной связью**. Такая связь характерна для многих органических соединений (рис. 10.2). Если же водородная связь образуется между атомами соседних молекул (**межмолекулярная водородная связь**), формируются достаточно прочные пары, цепочки, кольца. Так, карбоновые кислоты в жидком и газообразном состояниях существуют в виде димеров, а в газообразном фтороводороде присутствуют полимерные молекулы, включающие до четырех частиц HF.

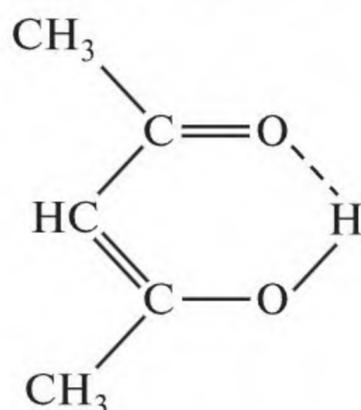


Рис. 10.2. Внутримолекулярная водородная связь

Наличием водородных связей обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе воды. Трехатомная молекула H_2O образует четыре водородные связи (рис. 10.3): два атома водорода — по одной водородной связи, и атом кислорода, имеющий две неподеленные пары электронов, — еще две водородные связи с атомами $H^{\delta+}$ соседних молекул воды.

Именно существованием водородных связей объясняется увеличение плотности воды при плавлении. В кристаллах льда каждый атом кислоро-

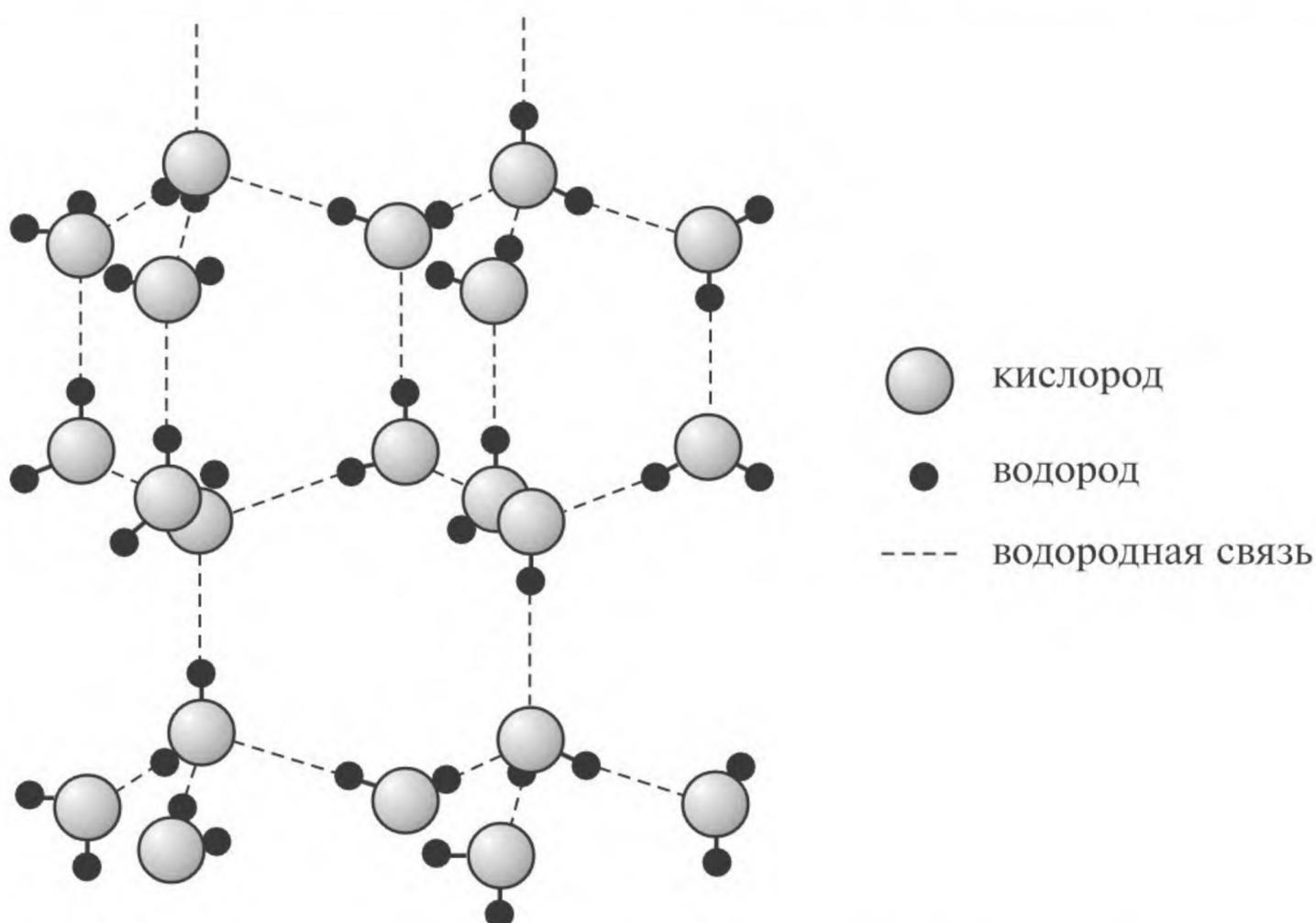


Рис. 10.3. Водородные связи между молекулами воды

да связан через атомы водорода с четырьмя атомами кислорода соседних молекул воды. В результате образуется рыхлая «ажурная» кристаллическая структура, которая обуславливает низкую плотность льда (0,92 г/мл). При плавлении льда около 10% водородных связей разрушается, и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание воды вызывает увеличение объема, как и у других веществ. Но при повышении температуры водородные связи в воде продолжают разрушаться, что приводит к уменьшению объема воды. Именно поэтому плотность воды изменяется немонотонно. При 4 °С вода имеет наибольшую плотность (1,00 г/мл); так и происходит зимой в пресноводных водоемах: на дно спускается слой воды с максимальной плотностью, при замерзании вода расширяется, и, поскольку плотность льда меньше, чем плотность жидкой воды, лёд плавает на поверхности водоемов. Если бы у льда была более высокая плотность, он по мере замерзания опускался бы на дно, и зимой жизнь в водоемах была бы невозможна.

Сильные водородные связи между молекулами воды препятствуют плавлению льда и испарению воды. Температуры кипения водородных соединений других халькогенов (которые не содержат водородных связей) существенно ниже, чем у воды (табл. 10.3).

Аналогичные зависимости для водородных соединений наблюдаются и в других группах элементов. Например, температуры кипения аммиака и фтороводорода намного выше, чем у фосфина и хлороводорода соответственно.

Водородные связи оказывает значительное влияние на растворимость многих соединений в воде. Например, высокая растворимость в воде аммиака, спиртов, аминов и моносахаридов связана именно с образованием водородных связей между молекулами воды и растворенных веществ.

Наличие водородных связей влияет также на кислотные свойства веществ. Например, в отличие от других галогеноводородных кислот, фтороводородная кислота — слабая; атомы водорода в этой кислоте связаны сразу с двумя атомами фтора, что препятствует их диссоциации. По этой же причине к слабым относится большинство карбоновых кислот. Фтороводородная кислота — единственная одноосновная кислота, способная образовывать кислые соли (например, NaHF_2).

Водородные связи играют большую роль в биохимических процессах. Так, они формируют вторичную структуру белка и двойную спираль ДНК, обуславливая определенную конфигурацию этих биополимеров.

Таблица 10.3

Температуры кипения халькогеноводородов

Вещество	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
$t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$	-2	-42	-60	100

Вопросы

10.4. В каких случаях образуются симметричная и несимметричная водородные связи?

10.5. Используя представления о межмолекулярной и внутримолекулярной водородных связях, объясните различия в температурах плавления и константах кислотности 3-гидроксибензойной и 2-гидроксибензойной (салициловой) кислот:

Кислота	3-Гидроксибензойная	2-Гидроксибензойная
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	203	160
K_a	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

10.6. Может ли образоваться водородная связь между молекулами R_1-A-H и $B-R_2$ (R_1 и R_2 — углеводородные радикалы), если для атомов элементов А и В электроотрицательность меньше 2?

10.2. Конденсированное состояние вещества

10.2.1. Жидкости

Твердое и жидкое состояния вещества называют **конденсированными состояниями**. В отличие от газов, в конденсированном веществе расположение частиц (ионов, атомов или молекул) следует некоторому порядку. Упорядоченность высокой степени характерна для кристаллических твердых тел. В жидкостях и аморфных твердых телах частицы расположены более хаотично. Свойства веществ в конденсированном состоянии определяются их структурой и взаимодействием частиц.

Жидкости характеризуются компактным расположением частиц, что вызывает их малую сжимаемость по сравнению с газами. Частицы в жидкости могут образовывать лабильные (подвижные) упорядоченные агрегаты, между которыми находятся области с беспорядочным расположением частиц (иначе говоря, для жидкостей характерно наличие «ближнего порядка»). Возникающие в жидкости агрегаты не имеют четких границ, и, перемещаясь, они теряют одни частицы и приобретают другие, а могут и полностью разрушаться. При понижении температуры области упорядоченности в жидкостях увеличиваются в размерах и приобретают большую стабильность. Вблизи температуры кристаллизации в этих областях возникают так называемые *зародыши кристаллизации* твердой фазы.

Жидкая фаза отличается от твердой большей подвижностью частиц, текучестью и **изотропностью**¹. Между частицами по всему объему жидкости

¹ *Изотропными* называют материалы, которые имеют одинаковые физические свойства во всех направлениях; *анизотропными* — материалы, свойства которых зависят от направления.

достаточно равномерно распределены пустоты, размеры которых сопоставимы с размерами частиц; локализация пустот постоянно меняется.

Жидкость стремится принять форму с минимальной площадью поверхности. Для увеличения площади поверхности жидкости требуется дополнительная энергия, которая определяется **поверхностным натяжением жидкости**. Поверхностное натяжение возникает из-за неуравновешенности межмолекулярных сил, действующих у поверхности жидкости; минимальное поверхностное натяжение соответствует сферической форме.

Большинство реакций происходят в водных растворах, именно поэтому такое пристальное внимание обращено к изучению строения жидкой воды. Существование ассоциатов молекул воды (удерживаемых водородными связями) объясняет более высокие температуры плавления и кипения воды по сравнению с наблюдаемыми по группе халькогеноводородов. Высокая полярность возникающих в воде агрегатов объясняет большую диэлектрическую проницаемость этой среды (78,5 при 25 °С). Свойства воды как растворителя и сольватирующего агента также в значительной мере обусловлены способностью ее молекул выступать в роли доноров или акцепторов электронов при образовании водородных связей.

Способность к образованию водородных (мостиковых) связей в воде выражена особенно сильно благодаря тому, что в каждой молекуле воды два положительно заряженных атома водорода $H^{\delta+}$, а также имеются две неподеленные электронные пары на отрицательно заряженном атоме кислорода $O^{\delta-}$. В жидкой воде находятся в динамическом равновесии молекулярные ассоциаты, состоящие почти из 100 молекул, — «осколки» кристаллической структуры льда. На основе анализа кривых радиального распределения электронной плотности, полученных методом рентгеноструктурного анализа, был сделан вывод, что в ближайшем окружении каждой молекулы воды находятся четыре-пять других молекул воды, образующих **первую гидратную оболочку**. Эта оболочка соответствует первому максимуму на кривой радиального распределения. На больших расстояниях удалось обнаружить и другие максимумы электронной плотности, соответствующие более удаленным гидратным оболочкам.

Отдельные молекулы воды могут кратковременно ($\sim 10^{-11}$ с) присоединяться к ассоциату или отщепляться от него. В этих агрегатах (кластерах) имеются не только линейные, но и нелинейные (изогнутые) водородные мостики, в которых атомы водорода немного смещены от линии, соединяющей атомы кислорода. Все это обеспечивает более плотную упаковку молекул в жидкой воды, а при плавлении льда проявляется в аномальном увеличении плотности. Лишь при температуре >4 °С эффект разрушения водородных связей перекрывается обычным термическим расширением из-за усиления теплового движения молекул.

Кластерной структурой объясняются и другие аномальные свойства воды — высокая теплота испарения, большое поверхностное натяжение

и большая удельная теплоемкость, а также сильная зависимость свойств воды от растворенных в ней веществ.

При охлаждении некоторые жидкие вещества переходят в новое состояние, похожее одновременно и на жидкое, и на твердое. В этом состоянии вещество полупрозрачно или непрозрачно, оно сохраняет текучесть, но при определенной упорядоченности структуры уже имеет анизотропные свойства. Такое состояние вещества называют **жидкокристаллическим**. Жидкокристаллическое состояние было открыто в результате наблюдений за процессами плавления. При плавлении некоторых веществ образуется мутная жидкость, обладающая светорассеянием и двойным лучепреломлением¹. Образование жидкокристаллического состояния при плавлении сопровождается частичным нарушением дальнего порядка. При дальнейшем нагревании мутный расплав переходит в прозрачную жидкость, обладающую изотропными свойствами.

По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок. Поэтому жидкокристаллическое состояние часто называют **мезоморфным** (*от греч. мезос — промежуточный*), а само вещество — **мезофазой**. Наиболее часто жидкокристаллическое состояние встречается у органических веществ, молекулы которых имеют удлиненную или дискообразную форму.

Своеобразное сочетание свойств, присущих как жидкостям, так и твердым кристаллам, обусловлено особенностью молекулярной структуры жидких кристаллов. Различают три основных типа жидких кристаллов: **смектические, нематические и холестерические**.

Смектические (*от греч. смегма — мыло*) жидкие кристаллы могут быть образованы веществами, молекулы которых имеют вытянутую сигарообразную форму, они ориентируются параллельно друг другу и образуют тонкий слой. Внутри слоев в боковых направлениях строгая периодичность в расположении молекул отсутствует. К смектическим жидким кристаллам относятся, например, радужные мыльные пузыри. Смектический слой, как и твердый кристалл, обладает анизотропными оптическими свойствами: вдоль длинной оси молекул свет распространяется с меньшей скоростью, чем поперек нее, и показатели преломления в жидком кристалле в этих двух направлениях различны.

Второй тип жидкокристаллических веществ называют **нематическим** (*от греч. нема — нить*). Эти вещества содержат нитевидные частицы, которые могут прилипать к стенкам сосуда или оставаться свободными. Эти нити выглядят «причесанными» и направлены параллельно друг другу, но могут скользить вверх и вниз. Для нематических жидких кристаллов подходит аналогия с короткими карандашами в длинной ко-

¹ Двойное лучепреломление — это раздвоение лучей света при прохождении через оптически анизотропную среду (например, через кристаллы).

робке, где карандаши могут свободно поворачиваться вокруг своей оси и перемещаться вдоль коробки, но никогда не встают поперек нее. Нематические жидкие кристаллы менее упорядочены, чем смектические. Тем не менее эти жидкие кристаллы также оптически анизотропны; при их рассмотрении под микроскопом наблюдается «муаровая» текстура с чередующимися светлыми и темными полосами. Частицы нематического жидкого кристалла реагируют на электрическое и магнитное поле так же, как железные опилки, упорядоченно располагаясь вдоль силовых линий поля.

Холестерические жидкие кристаллы — это в основном производные холестерина. В них плоские длинные молекулы собраны в слои (как у смектических жидких кристаллов), но внутри каждого слоя расположение частиц напоминает нематические жидкие кристаллы. Тонкие соседние молекулярные слои в холестерическом жидком кристалле немного повернуты относительно друг друга, из-за чего стопка таких слоев описывает в пространстве спираль. Этой особенностью строения обусловлены уникальные оптические свойства холестерических жидких кристаллов. Солнечный свет, проходя через такие вещества, распадается на два луча, которые преломляются по-разному. Кроме того, когда бесцветный (как вода) холестерический жидкий кристалл попадает в зону с изменяющейся температурой, он становится ярко окрашенным.

На каждую тысячу новых органических соединений, получаемых в лабораториях всего мира, по крайней мере пять веществ могут образовывать жидкие кристаллы. Уникальные свойства таких веществ позволяют использовать их во многих областях науки и техники, в частности при изготовлении жидкокристаллических дисплеев, термометров и т. д.

Вопросы

10.7. Исследования показали, что в воде протон присутствует в виде частицы H_9O_4^+ , а гидроксид ион — в виде H_7O_4^- . Основываясь на особенностях строения воды, предскажите строение этих ионов.

10.8. Почему молекула фтороводорода может образовать две водородные связи, а молекула воды — четыре?

10.9. Какими были бы физические свойства воды в отсутствие водородных связей?

10.10. Почему жидкие кристаллы обычно образованы молекулами стержнеобразной или дискообразной формы?

10.11. Могут ли растворы быть жидкими кристаллами?

10.12. Какие факторы могут влиять на направление преимущественной ориентации молекул в жидких кристаллах?

10.2.2. Твердые вещества

Строение вещества определяется не только взаимным расположением атомов, но и пространственным расположением атомов, молекул и ионов, собранных, конечно же, из атомов. Наиболее упорядоченное строение имеют **кристаллы** (*от греч.* кристаллос — лёд), где частицы вещества образуют жесткую кристаллическую решетку в пространстве. При образовании и росте в определенных условиях кристаллы формируют правильные многогранники. Кристаллическое состояние характеризуется наличием *дальнего порядка* в расположении частиц и симметрией кристаллической решетки.

При охлаждении жидкого вещества кристаллизация происходит не всегда. При определенных условиях вещество может перейти в неравновесное аморфное (**стеклообразное**) состояние. В стеклообразном состоянии могут находиться многие простые вещества (углерод, фосфор, мышьяк, сера, селен), оксиды (например, оксид бора, оксид кремния, оксиды фосфора), галогениды, сульфиды, органические полимеры; в этом состоянии вещество может быть устойчиво длительное время, например возраст некоторых вулканических стёкол несколько миллионов лет.

Для **аморфного состояния** (*от греч.* аморфос — бесформенный) характерно наличие только ближнего порядка. Главный признак аморфного состояния вещества — отсутствие атомной или молекулярной решетки, т. е. в аморфном веществе нельзя обнаружить трехмерную периодичность структуры, характерную для кристаллического состояния. Структуры аморфных веществ напоминают жидкости, однако эти вещества гораздо менее текучи. Различия в свойствах жидкого и аморфного состояний определяются тепловым движением частиц: в аморфном состоянии частицы способны лишь к колебательным и вращательным движениям, но не могут перемещаться поступательно. Обычно аморфное состояние весьма неустойчиво. Под действием механических нагрузок или при изменении температуры аморфные тела могут кристаллизоваться.

Реакционная способность веществ в аморфном состоянии значительно выше, чем в кристаллическом. Так, стеклообразный диоксид германия химически более активен, чем кристаллический. Существуют вещества, которые в твердом виде могут находиться только в аморфном состоянии, например полимеры с нерегулярной последовательностью звеньев.

Аморфные тела изотропны. У них нет фиксированной температуры плавления, и процесс плавления происходит в некотором температурном диапазоне. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств. Физическая модель аморфного состояния пока не создана.

Твердые кристаллы характеризуются строгой повторяемостью во всех направлениях трехмерного пространства одного и того же геометрического структурного элемента — **элементарной ячейки**. Элементарная ячейка огра-

ничивает наименьший объем кристалла, например это может быть параллелепипед, повторяющийся в кристалле бесконечное число раз.

Геометрически правильная форма кристаллов обусловлена их строго закономерным строением. Если атомы, ионы или молекулы в кристалле изобразить точками (как центры тяжести этих частиц), получим трехмерную картинку с регулярным распределением точек — так называемую **кристаллическую решетку**. В этой модели точки соответствуют **узлам кристаллической решетки**.

В зависимости от того, из каких частицы построена кристаллическая решетка и какова природа химической связи между частицами, выделяют различные типы кристаллов.

Ионные кристаллы образованы катионами и анионами (например, соли и гидроксиды многих металлов). В ионных кристаллах могут присутствовать одно- или многоатомные ионы. Из одноатомных ионов построены кристаллический хлорид натрия (рис. 10.4), иодид калия, фторид кальция. Ионные кристаллы многих солей состоят из одноатомных катионов металлов и многоатомных анионов.

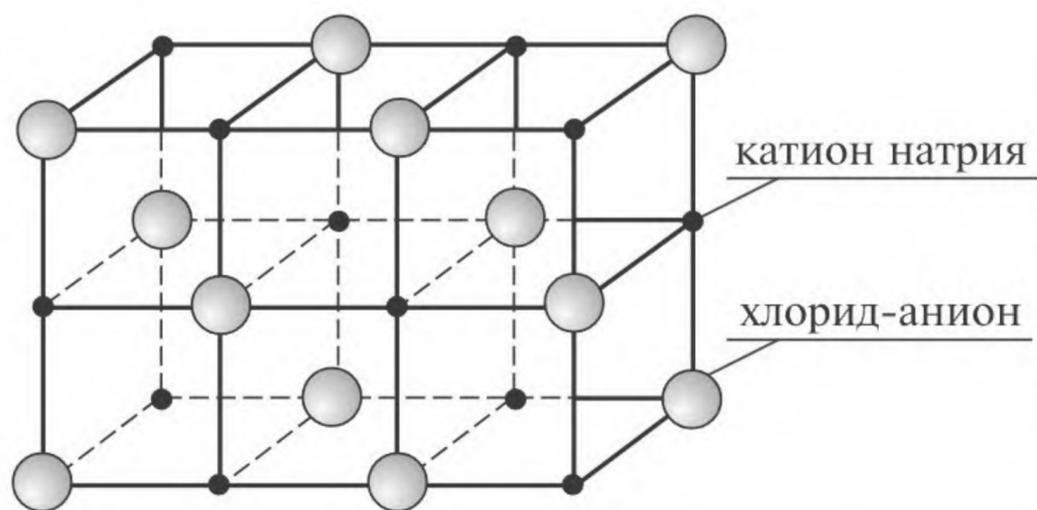


Рис. 10.4. Строение ионного кристалла хлорида натрия NaCl

В ионном кристалле невозможно выделить отдельные молекулы. Каждый катион притягивается ко всем анионам и отталкивается от остальных катионов. Поэтому кристалл можно считать огромной молекулой. Размеры такой молекулы не ограничены — она может расти, присоединяя новые катионы и анионы.

Большинство ионных соединений кристаллизуется в одном из **структурных типов** (типов кристаллических решеток), которые различаются значениями координационных чисел (КЧ) катионов и анионов, т. е. числом соседей вокруг каждого иона (4, 6 или 8). Для ионных соединений, где число катионов равно числу анионов, известно четыре основных структурных типа:

- тип хлорида натрия (для обоих ионов КЧ = 6)
- тип хлорида цезия (для обоих ионов КЧ = 8)
- типы сфалерита и вюртцита (в кристаллах обоих структурных типов для катиона и аниона КЧ = 4).

Если число катионов вдвое меньше числа анионов, координационное число катионов должно быть вдвое больше координационного числа ани-

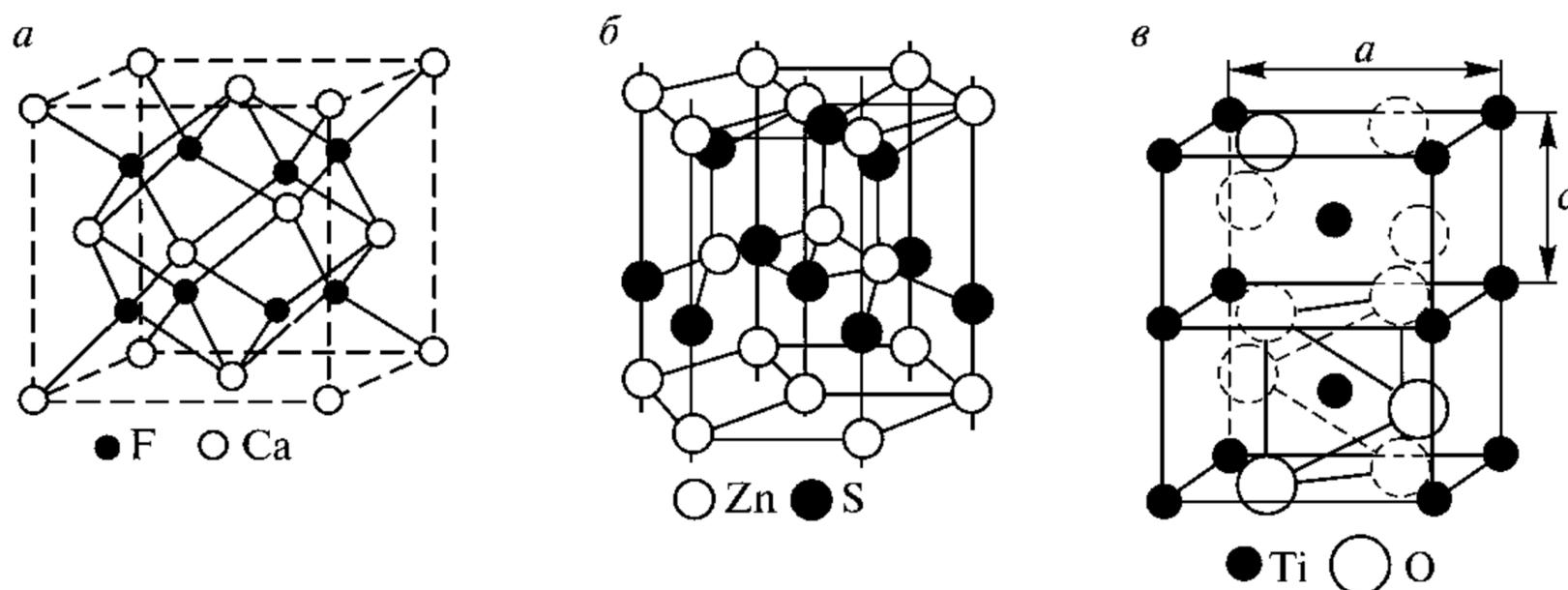


Рис. 10.5. Кристаллическая структура флюорита CaF_2 (а), вюртцита ZnS (б), рутила TiO_2 (в)

онов. Кристаллы таких веществ относят к структурному типу флюорита CaF_2 (КЧ = 8 и 4), рутила TiO_2 (КЧ = 6 и 3) (рис. 10.5) или крестобалита SiO_2 (КЧ = 4 и 2).

Ионные кристаллы обычно очень твердые, но хрупкие. Их хрупкость обусловлена тем, что даже при небольшой деформации катионы и анионы смещаются, силы отталкивания между одноименными ионами начинают преобладать над силами притяжения между катионами и анионами (рис. 10.6), и кристалл разрушается.

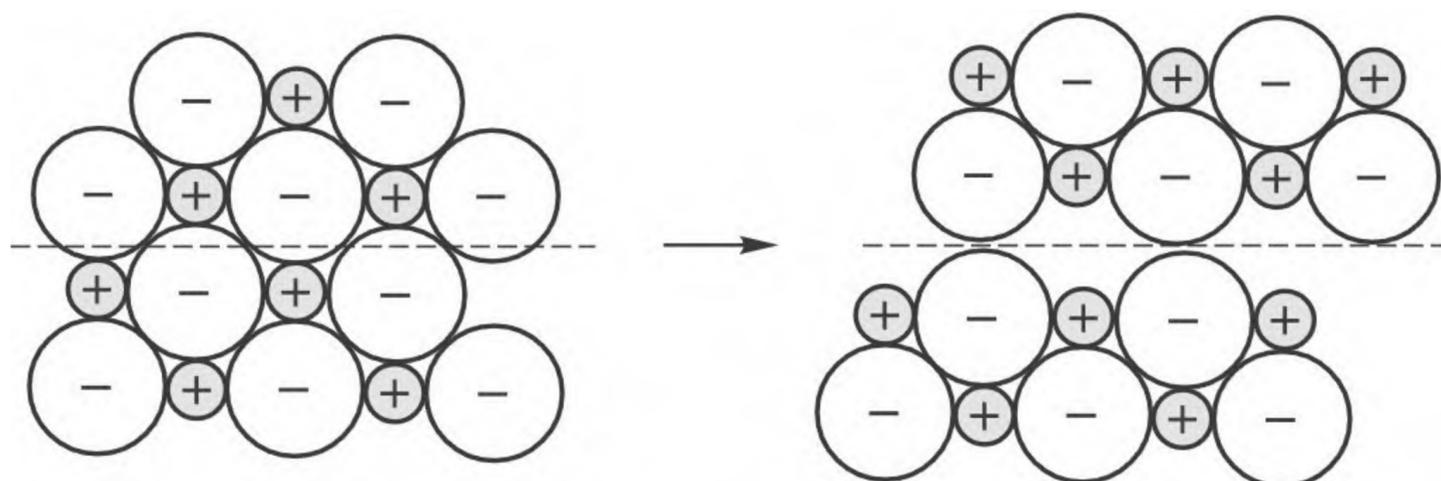


Рис. 10.6. Разрушение ионного кристалла при деформации

Для веществ с ионной структурой характерны высокие температуры плавления. Вещества, образующие ионные кристаллы, в расплаве хорошо проводят электрический ток. При растворении в воде эти вещества диссоциируют на катионы и анионы, поэтому их растворы также электропроводны.

Высокая растворимость большинства ионных кристаллов в воде и в других полярных растворителях (с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ) обусловлена тем, что в среде растворителя уменьшается энергия притяжения между ионами. Диэлектрическая проницаемость воды в 82 раза больше, чем вакуума (условно считают, что в твердом ионном кристалле между узлами кристаллической решетки вакуум), поэтому при растворении ионного соединения в воде притяжение между ионами также уменьшается в 82 раза. Этот эффект усиливается благодаря сольватации (в водных растворах — гидратации) ионов.

Атомные кристаллы состоят из отдельных атомов, объединенных ковалентными связями. Среди простых веществ атомные кристаллические решетки имеют только бор и элементы группы IVA (рис. 10.7). Известны бинарные соединения, состоящие из двух неметаллов (например, диоксид кремния), которые также образуют атомные кристаллы (рис. 10.8).

Атомные кристаллы, как и ионные, можно считать гигантскими молекулами. Они очень прочные и твердые, плохо проводят теплоту и электрический ток. Вещества, имеющие атомные кристаллические решетки, плавятся при высоких температурах; такие вещества практически не растворяются в большинстве растворителей и отличаются низкой реакционной способностью.

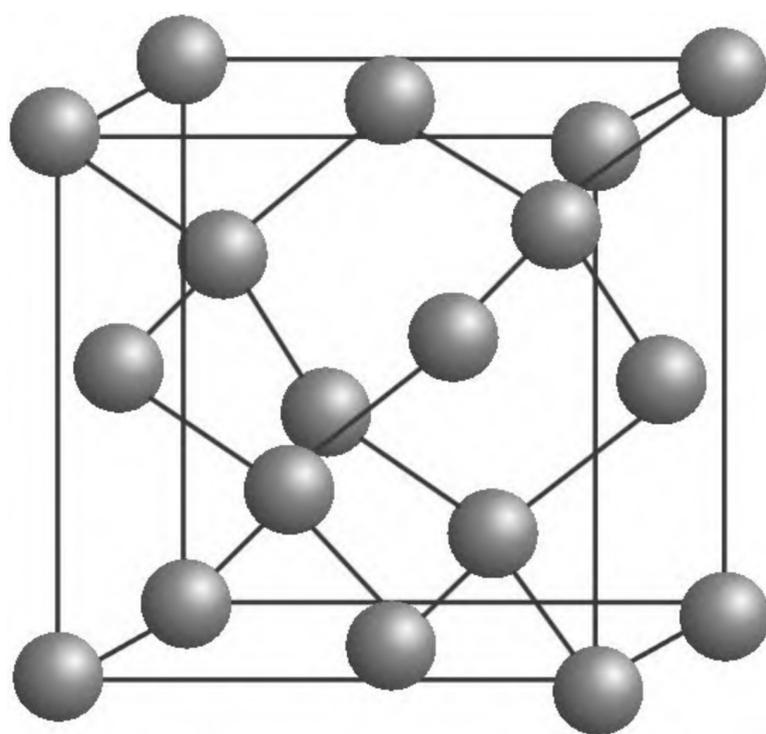


Рис. 10.7. Строение атомного кристалла алмаза (одной из аллотропных модификаций углерода)

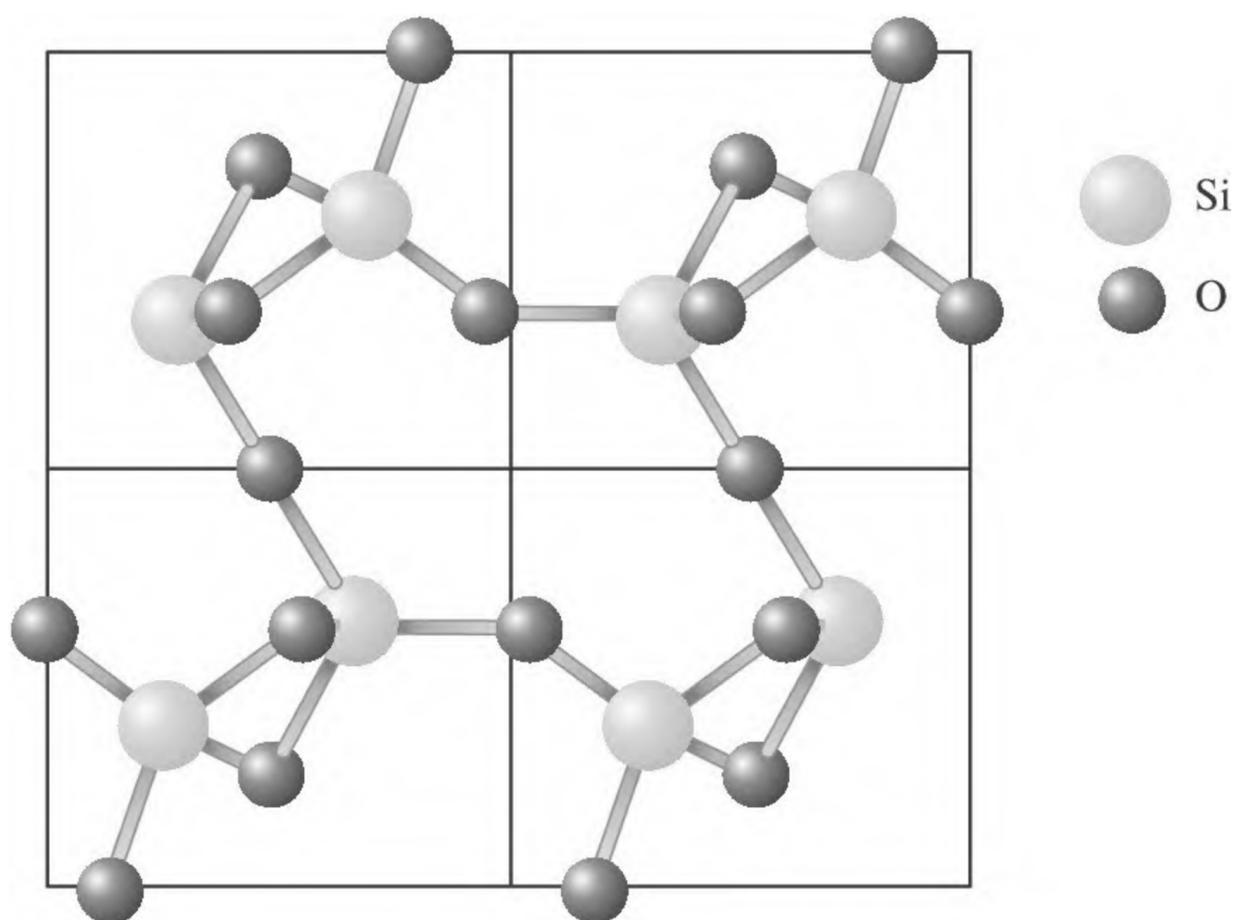


Рис. 10.8. Строение атомного кристалла диоксида кремния SiO_2

Молекулярные кристаллы построены из отдельных молекул, в которых атомы соединены (как правило) прочными ковалентными связями (рис. 10.9); между молекулами действуют более слабые межмолекулярные силы притяжения. Молекулярные кристаллы образует большинство простых веществ-неметаллов (например, иод I_2 , аргон Ar, сера S_8) и соединений элементов-неметаллов друг с другом (например, вода, диоксид углерода, хлороводород), а также практически все органические вещества в твердом состоянии.

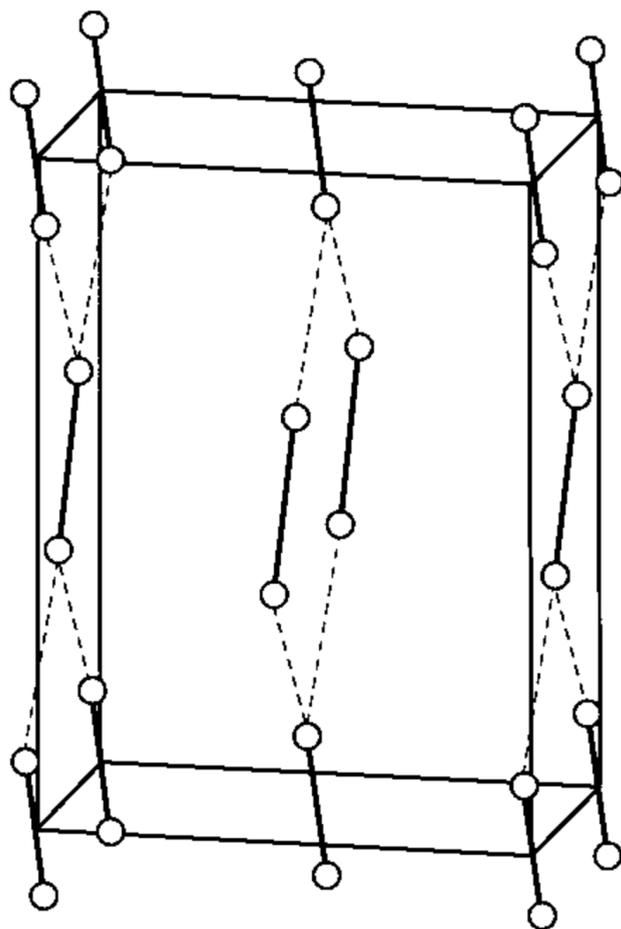


Рис. 10.9. Строение молекулярного кристалла иода I_2

Межмолекулярные связи легко разрушаются, поэтому молекулярные кристаллы имеют низкие температуры плавления, малую твердость и большую летучесть. Вещества, образующие молекулярные кристаллические решетки (а также их растворы и расплавы), не проводят электрический ток.

Межмолекулярные силы обусловлены электростатическими взаимодействиями между отрицательно заряженными электронами одной молекулы и положительно заряженными ядрами атомов соседних молекул. На межмолекулярные взаимодействия влияет много факторов, прежде всего ковалентные полярные связи в молекулах. Кроме того, межмолекулярные взаимодействия сильнее между теми молекулами, которые состоят из атомов с большим числом электронов.

Для металлов характерно образование **металлической кристаллической решетки**, где атомы, окруженные электронным газом, расположены таким образом, чтобы обеспечить наиболее плотную упаковку. Связь в таких кристаллах делокализована и распространяется на весь кристалл.

Металлические кристаллы обладают высокой электро- и теплопроводностью, металлическим блеском, непрозрачностью и легкой деформируемостью (ковкостью).

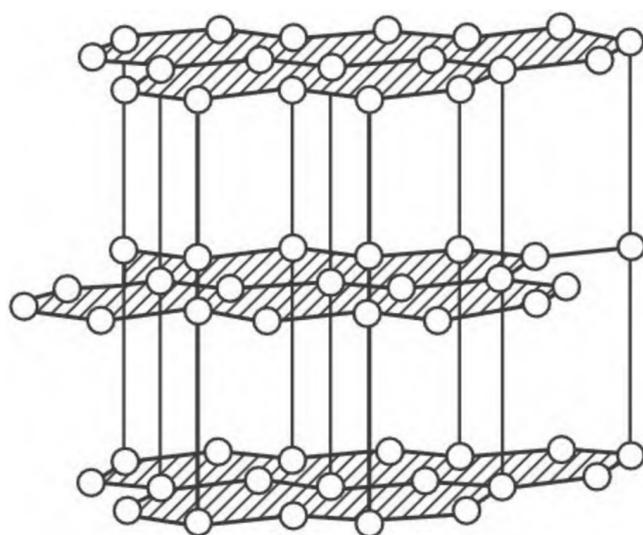


Рис. 10.10. Строение графита (слоистая аллотропная модификация углерода)

Большинство реальных неорганических веществ реализуется в виде промежуточного типа, образуя кристаллы ковалентно-ионной, молекулярно-ковалентной и т. д. природы. Например, в графите (рис. 10.10), состоящем из слоев, в каждом слое связи ковалентно-металлические, а между слоями межмолекулярные.

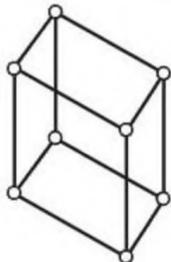
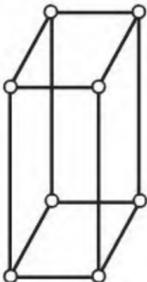
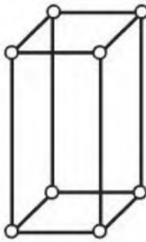
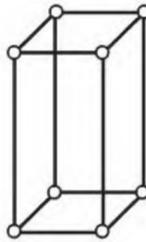
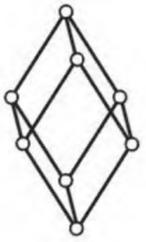
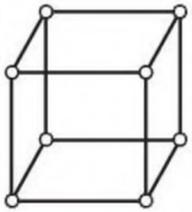
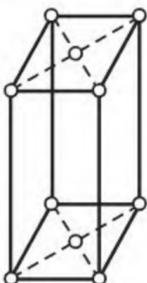
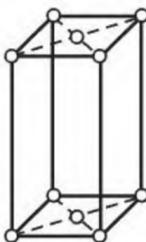
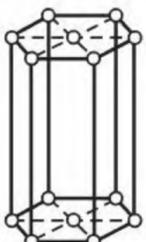
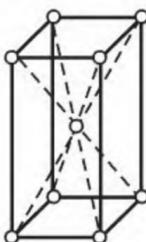
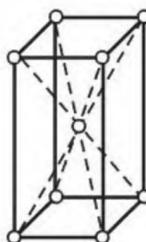
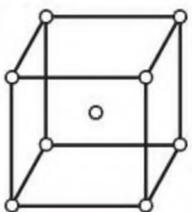
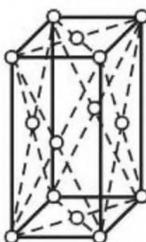
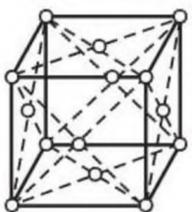
Любое кристаллическое вещество характеризуется энергией структуры, или энергией кристаллической решетки $U_{\text{реш}}$ (частный случай энергии связи); этот параметр определяется как количество энергии, необходимое для разрушения 1 моль этого вещества на составные части (атомы, молекулы или ионы в зависимости от типа кристаллической решетки) и удаления их на бесконечно большое расстояние друг от друга. Энергия решетки $U_{\text{реш}}$ зависит от природы связей в кристалле. Так, энергия кристаллической решетки ковалентных кристаллов SiC 1180 кДж/моль, ионных кристаллов NaCl 752 кДж/моль, металлического натрия 108 кДж/моль, молекулярных кристаллов CH₄ 10 кДж/моль.

Другая важная характеристика кристалла — форма (геометрия) **многогранника (полиэдра)**, которая определяется значениями координационных чисел (КЧ) атомов или ионов в узлах решетки. Например, в алмазе и сфалерите ZnS для всех атомов КЧ = 4 — реализуется тетраэдрическая структура, в веществах с решеткой хлорида натрия КЧ = 6 — октаэдр, с решеткой флюорита CaF₂ КЧ (Ca²⁺) = 8 — куб, КЧ (F⁻) = 4 — тетраэдр.

Все кристаллы характеризуются **симметрией**. Симметричные тела состоят из одинаковых частей, которые могут совмещаться друг с другом при определенных **операциях симметрии** (отражение в плоскости, вращение вокруг оси, параллельный перенос и т. д.). В кристаллической решетке всегда возможен перенос, так называемая **трансляция**, фрагментов структуры параллельно самим себе вдоль какого-либо направления. Наименьший параллелепипед, трансляцией которого в трех направлениях можно получить весь кристалл, называется **элементарной ячейкой**. Длины сторон этого параллелепипеда (a , b , c) и углы между ними (α , β , γ) называют **параметрами элементарной ячейки**. Все элементарные ячейки можно разделить на 14 типов, которые называют решетками Браве¹ (табл. 10.4).

¹ БРАВЁ Огюст (1811–1863) — французский физик. Основоположник геометрической теории структуры кристаллов. Известен работами в области оптики, магнетизма, кристаллографии и метеорологии.

Решетки Браве

Сингония	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая	Тетрагональная	Тригональная (ромбоэдрическая)	Гексагональная	Кубическая
Тип решетки	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Примитивная							
Базоцентрированная							
Объемноцентрированная							
Гранецентрированная							

В кристаллических решетках некоторых веществ (например, алмаз, галогениды щелочных металлов) все атомы (или ионы) соединены одинаковыми химическими связями, образуя единый пространственный каркас; в этом случае принято говорить о **координационном числе**.

В других решетках характерно наличие только структурных фрагментов, внутри которых атомы соединены прочными (чаще всего ковалентными) связями; атомы, принадлежащие разным структурным фрагментам, связаны значительно слабее. Эти фрагменты могут представлять собой конечные группировки атомов («острова») и бесконечные цепи, слои, каркасы. В соответствии с этим выделяют островные, цепочечные, слоистые и каркасные кристаллические структуры. *Островные* кристаллические структуры характерны для галогенов, кислорода, серы, а также почти для всех органических соединений. «Островами» могут быть молекулы или многоатомные ионы. *Цепочечную* кристаллическую решетку имеет, например, одна из модификаций селена: атомы селена в ней связаны в бесконечные спирали. *Слоистое* строение имеют графит, нитрид бора, дисульфид молибдена и другие неорганические соединения. Один из примеров *каркасной* кристаллической структуры — кристаллы CaTiO_3 : атомы титана и кислорода, соединенные ковалентными связями, образуют ажурный каркас, в полостях которого располагаются атомы кальция. Известны также кристаллические структуры, в которых присутствуют структурные фрагменты различных типов. Так, кристаллы комплексного соединения $\text{N}(\text{CH}_3)_4[\text{MnCl}_3]$ построены из катионов «островов» $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ и цепей, где атомы марганца связаны через мостиковые атомы хлора.

Многие кристаллические вещества имеют структуры одного и того же типа и, наоборот, одно и то же вещество может образовывать разные кристаллические структуры. Эти явления называют **изоморфизмом** и **полиморфизмом** соответственно.

Немецкий ученый Мичерлих,¹ работая в химической лаборатории Берлинского университета, обратил внимание на сходство кристаллов сульфатов свинца, бария и стронция и заметное подобие кристаллических форм других веществ. Его наблюдения привлекли внимание Берцелиуса, который предложил Мичерлиху подтвердить обнаруженные закономерности на солях фосфорной и мышьяковой кислот. По результатам этих исследований был сделан вывод, что «две серии солей различаются лишь тем, что в одной серии солей радикал кислоты содержит мышьяк, а в другой — фосфор». Открытие Мичерлиха вскоре привлекло внимание минералогов, которые начали изучать закономерности изоморфного заме-

¹ МИЧЕРЛИХ (МИТЧЕРЛИХ) Эйльхард (1794–1863) — немецкий химик. Работы в области как неорганической, так и органической химии. Обнаружил явление изоморфизма и сформулировал закон, названный позже его именем; изучал зависимость физических и химических свойств минералов от способов их искусственного получения, а также оптическую активность органических соединений.

щения элементов в минералах. В 1821 г. Мичерлих сформулировал **закон изоморфизма**.

Одинаковые количества атомов, соединенные одинаковым способом, дают одинаковые кристаллические формы; при этом кристаллическая форма не зависит от химической природы атомов, а определяется только их числом и относительным положением.

Согласно современным представлениям, **изоморфизм** (от греч. изос — равный и морфе — форма) — это способность атомов (ионов, молекул) замещать другие атомы (ионы, молекулы) в кристаллических структурах. При совместной кристаллизации **изоморфных веществ** образуются смешанные кристаллы — **изоморфные смеси**. Изоморфизм проявляют элементы, атомы которых близки по размерам (различие не более 15%). Кроме того, изоморфные вещества имеют сходное пространственное расположение атомов или ионов, поэтому их форма кристаллов похожа. **Изоморфное замещение** характерно для квасцов, например в алюмокалиевых квасцах $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ катионы калия могут быть частично или полностью замещены катионами рубидия или аммония, а катионы алюминия — катионами хрома(III) или железа(III).

В природе изоморфизм широко распространен, и многие минералы представлены изоморфными смесями переменного состава, например в минерале сфалерите ZnS до 20% атомов цинка могут быть замещены атомами железа(II). С изоморфизмом связаны геохимические свойства редких и рассеянных элементов — они встречаются в горных породах и рудах в виде изоморфных примесей.

Изоморфное замещение используют при получении современных искусственных материалов — полупроводников, ферромагнетиков, кристаллов для твердотельных лазеров.

Немецкий ученый Клапрот¹ в 1798 г. обнаружил, что два минерала кальцит и арагонит имеют одинаковый химический состав $CaCO_3$. Оказалось, что некоторые вещества могут образовывать разные кристаллические формы одинакового состава с разными свойствами; о таких веществах говорят, что вещества существуют в нескольких *полиморфных модификациях*.

Полиморфизм (от греч. полиморфос — многообразный) — это способность твердых и жидкокристаллических веществ существовать в виде нескольких форм с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе.

Полиморфизм простых веществ известен как **аллотропия**. Однако в случае некристаллических веществ нельзя говорить об полиморфных модификациях (например, газообразные O_2 и O_3 называют аллотропными модификациями кислорода). Типичный пример проявления полиморфизма — модификации углерода алмаз, лонсдейлит, графит, карбины и фуллерены, свойства которых заметно различаются. Наиболее стабильная модификация углеро-

¹ КЛАПРОТ Мартин Генрих (1743–1817) — немецкий химик. Впервые получил церий; изучил соединения стронция, хрома, теллура; обнаружил явление полиморфизма.

да — графит, однако другие модификации также могут существовать в обычных условиях сколь угодно долго. Они переходят в графит при высоких температурах. В случае алмаза это происходит при нагревании выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в отсутствие кислорода. Обратный переход осуществить гораздо труднее. Необходима не только высокая температура ($1200\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), но и очень высокое давление — до 100 тыс. атм. Превращению графита в алмаз способствует присутствие расплавленных металлов (железо, кобальт, хром и др.).

Полиморфизм веществ с молекулярной кристаллической решеткой проявляется в различной упаковке молекул в кристалле или в изменении формы молекул.

В ионных кристаллах полиморфизм проявляется в различном взаимном расположении катионов и анионов.

Некоторые простые и сложные вещества имеют достаточно много полиморфных модификаций. Например, для диоксида кремния известно 10 модификаций, для фторида кальция — шесть, для нитрата аммония — четыре. Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами (α , β , γ , δ , ϵ , ...), начиная с модификаций, устойчивых при низких температурах.

При кристаллизации вещества (из пара, раствора или расплава), имеющего несколько полиморфных модификаций, сначала образуется наименее устойчивая (при тех условиях, в которых протекает кристаллизация) модификация, которая затем превращается в более устойчивую. Например, при конденсации паров фосфора образуется белый фосфор, который превращается в красный фосфор в обычных условиях медленно, а при нагревании достаточно быстро. При обезвоживании гидроксида свинца при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ прежде всего образуется менее устойчивый при низких температурах желтый $\beta\text{-PbO}$; около $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ он превращается в красный $\alpha\text{-PbO}$, а при $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ — вновь в $\beta\text{-PbO}$.

Переход одной полиморфной модификации в другую называется **полиморфным превращением**. Эти переходы происходят при изменении температуры или давления и сопровождаются скачкообразным изменением свойств. Процесс полиморфного превращения может быть обратимым или необратимым. Так, при нагревании белого мягкого графитоподобного вещества состава BN (нитрид бора) до $1500\text{--}1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 30–40 атм образуется высокотемпературная модификация BN — боразон, по твердости близкий к алмазу. При понижении температуры и давления до значений, соответствующих обычным условиям, боразон сохраняет свою структуру, т. е. обратного перехода не происходит. Один из примеров обратимого перехода — взаимные превращения двух модификаций серы (ромбической и моноклинной) при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полиморфные превращения могут проходить и без существенного изменения кристаллической структуры. Например, при переходе $\alpha\text{-Fe}$ в $\beta\text{-Fe}$ при $769\text{ }^{\circ}\text{C}$ структура не изменяется, однако исчезают ферромагнитные свойства.

Для объяснения поведения электронов в твердых телах используют квантовомеханическую **зонную теорию**, разработанную Блохом¹, Бриллюэном² и Пайерлсом³ и основанную на следующих предположениях:

- атомные ядра рассматриваются как неподвижные источники поля, действующего на электроны (поскольку массы ядер значительно превышают массу электрона)
- расположение ядер в пространстве строго периодически: они размещаются в узлах идеальной решетки кристалла
- электроны считаются независимыми: каждый электрон взаимодействует с эффективным внешним полем, которое складывается из поля атомных ядер и поля остальных электронов.

При образовании кристаллической решетки из N атомов энергетические уровни этих атомов расщепляются на N подуровней, образуя **энергетические зоны**: **валентную зону**, где находятся валентные электроны, и **зону проводимости** (свободную зону), куда электроны могут переходить после получения некоторого количества дополнительной энергии (рис. 10.11). Только электроны верхних энергетических подуровней могут перейти из валентной зоны в зону проводимости. Остальные валентные электроны перейти в зону проводимости не могут, так как для этого нужна очень большая энергия, поэтому эти электроны не влияют на электропроводность кристалла.

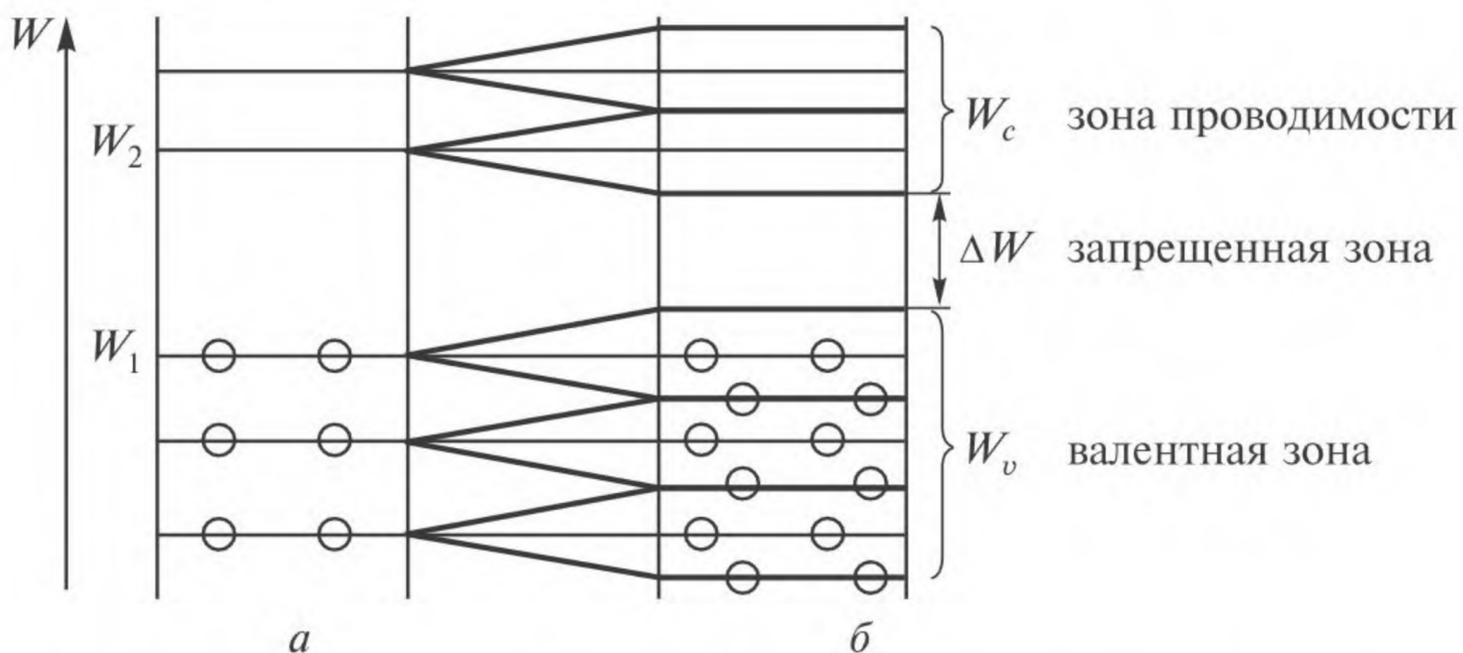


Рис. 10.11. Схема энергетических уровней изолированного атома (а) и твердого тела (б)

В кристаллических решетках различных веществ валентная зона и зона проводимости могут примыкать друг к другу вплотную или даже перекрываться, а могут и значительно отстоять друг от друга; в этом случае валентную зону и зону проводимости разделяет **запрещенная зона**, в которой элект-

¹ БЛОХ Феликс (1905–1983) — американский физик. Лауреат Нобелевской премии по физике (1952).

² БРИЛЛЮЭН Леон Николая (1889–1969) — французский и американский физик. Один из основоположников современной физики твердого тела.

³ ПАЙЕРЛС Рудольф Эрнест (1907–1995) — английский физик. Работы в области квантовой механики, ядерной физики и физики твердого тела.

троны находиться не могут. В зависимости от ширины запрещенной зоны резко меняются свойства веществ, в частности их электропроводность.

Если ширина запрещенной зоны близка к нулю (рис. 10.12, *а*), электроны могут переходить на свободные подуровни зоны проводимости за счет собственной тепловой энергии, увеличивая электропроводность вещества (в этом случае говорят о возможности безызлучательного дрейфа электронов внутри объединенной зоны). Вещества с такой структурой энергетических зон относят к **проводникам**. Типичные проводники представлены металлами. Металлической проводимостью обладают также некоторые неорганические и органические соединения, например оксид титана(II), натриево-вольфрамовые бронзы, полипиррол и т. д.

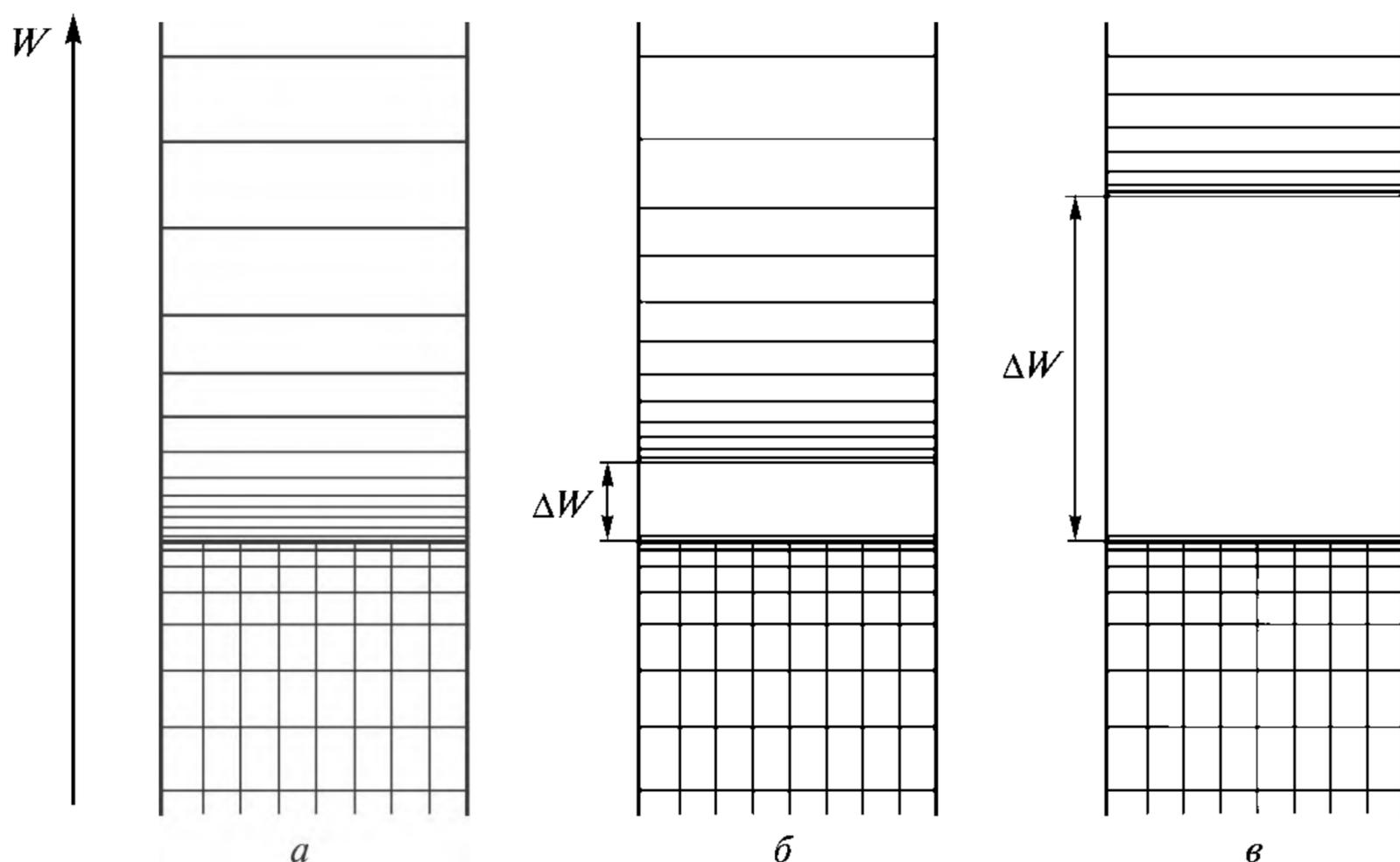


Рис. 10.12. Энергетические диаграммы проводников (*а*), полупроводников (*б*) и диэлектриков (*в*) при температуре, близкой к 0 К

Если величина запрещенной зоны очень велика (рис. 10.12, *в*), для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости необходимо затратить значительную энергию, способную разрушить кристаллическую структуру вещества. Такие вещества имеют высокое удельное сопротивление; их называют **диэлектриками** (например, алмаз, хлорид натрия, оксид магния).

Промежуточная ширина запрещенной зоны (рис. 10.12, *б*) характерна для **полупроводников** (кремний, германий, арсенид галлия и другие вещества). В полупроводниках электроны валентной зоны могут перейти в зону проводимости, получив извне некоторое количество энергии (например, тепловой). Разрушения кристаллической структуры полупроводника при этом не происходит.

Далеко не все кристаллы можно рассматривать как идеальные (вещества постоянного состава, в которых все частицы занимают строго опре-

деленные геометрические позиции). Постоянный состав имеют лишь соединения с молекулярными кристаллическими решетками — **дальтони́ды**. Кристаллы таких соединений называют **стехиометрическими**.

К твердым веществам, которые образуют бесконечные трехмерные ионные или атомные (содержащие ковалентные связи) кристаллы, законы постоянства состава неприменимы. Любой, даже чистый, кристалл при температуре выше 0 К превращаются в вещество нестехиометрического состава из-за теплового движения атомов или ионов, часть которых может покинуть поверхностный слой вещества. При изменении состава многих веществ (в определенных пределах, ограниченных **областью однородности**) их кристаллическая структура остается неизменной. Такие вещества называют **нестехиометрическими соединениями (бертоллидами)**. Все составы (химические соединения), которые входят в область однородности бертоллида, равноправны, поэтому бертоллид в целом представляет собой непрерывный ряд химических соединений, обладающих одинаковой структурой. Бертоллиды занимают промежуточное положение между стехиометрическими соединениями и твердыми растворами. Образование бертоллидов всегда сопровождается нарушениями периодичности строения кристаллической решетки.

Идеальный монокристалл¹ характеризуется закономерной последовательностью в повторяющемся расположении частиц в трехмерном пространстве, т. е. идеальный кристалл имеет идеальную кристаллическую решетку. Реальные монокристаллы содержат большое количество **дефектов** (*от лат. defectus* — недостаток, изъян) — нарушений периодичности строения кристаллической решетки. На стехиометрию кристалла влияют в основном **точечные** и **линейные дефекты**.

Точечные дефекты — это нарушения кристаллической решетки в изолированных друг от друга узлах и междоузельных позициях. К точечным дефектам относят следующие:

- **вакансии** — узлы кристаллической решетки, не занятые частицами
- **междоузельные атомы** — собственные атомы или ионы кристалла, сместившиеся из своих нормальных положений в узлах решетки, а также примесные атомы, внедрившиеся между узлами
- **примесные атомы** в узлах решетки.

При переходе атомов или ионов из объема кристалла на его поверхность возникают так называемые **дефекты Шоттки**², а при переходе атомов или ионов из узлов решетки в междоузельное пространство — **дефекты Френкеля**³.

Появление вакансий в кристаллической решетке вещества вызывает нарушение стехиометрического соотношения между катионами и анионами.

¹ Монокристалл — изолированный однородный кристалл с непрерывной кристаллической решеткой.

² ШОТТКИ Вальтер (1886–1976) — немецкий физик. Работы в области физики твердого тела, термодинамики, статистики, электроники и физики полупроводников.

³ ФРЕНКЕЛЬ Яков Ильич (1894–1952) — советский физик-теоретик. Работы в области физики атомного ядра, астрофизики, геофизики, биофизики, электродинамики и квантовой механики.

Управлять этим процессом можно, вводя при синтезе соединения избыток того или иного собственного иона. При этом продолжает соблюдаться закон постоянства заряда, согласно которому кристалл должен оставаться электронейтральным. Поэтому отсутствие катиона приводит к увеличению заряда одного из катионов решетки, а отсутствие аниона — к появлению в кристалле свободных электронов.

Линейные дефекты (дислокации) могут быть **краевыми** или **винтовыми**. **Краевая дислокация** расположена на краю слоя атомов, который обрывается внутри кристалла, не доходя до его поверхности. Краевые дислокации могут перемещаться внутрь кристалла и выходить на его поверхность вдоль **плоскости скольжения** (кристаллографической плоскости, вдоль которой одна часть кристалла может быть перемещена относительно другой в определенном направлении). При наличии плоскостей скольжения, смещенных относительно друг друга, возникает **винтовая дислокация**. Пересечение дислокаций приводит к появлению точечных дефектов.

Выделяют четыре основных типа нестехиометрических соединений (бертоллидов):

- соединения с избытком катионов вследствие анионных вакансий
- соединения с избытком катионов в междоузельных пространствах
- соединения с избытком анионов вследствие катионных вакансий
- соединения с избытком анионов в междоузельных пространствах.

В нестехиометрических соединениях количество противоионов нельзя выразить с помощью целочисленного соотношения. Для бертоллидов, отклонение состава которых от стехиометрического неизвестно, используют формулы с приблизительным знаком, например $\sim\text{FeO}$, $\sim\text{TiO}$. Если колебания состава известны, в формулу вводят переменное число (переменный коэффициент) x и указывают пределы его изменения, например Na_xWO_3 ($0,3 \leq x \leq 0,9$). Если переменный коэффициент имеет небольшую величину, его обозначают буквой δ , например $\text{Pb}_{1-\delta}\text{S}$ ($0 \leq \delta \leq 0,005$). Если известен конкретный состав бертоллида, его указывают в численном виде, например $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$. Наличие в решетке соединения вакансий обозначают символом \square (например, $\text{Na}(\text{Cl}_{1-\delta}, \square)$), а ионов внедрения — символом Δ (например, $\text{Ta}(\text{H}_x, \Delta)$).

К нестехиометрическим соединениям относятся практически все оксиды, гидриды, карбиды, нитриды и сульфиды и другие соединения с атомной или ионной кристаллической решеткой.

Оксиды многих металлов имеют вакансии в узлах решетки либо кислорода, либо металла. Так, у Fe_xO ($x = 0,84 \div 0,96$) появление каждой катионной вакансии на месте иона Fe^{2+} сопровождается появлением двух ионов Fe^{3+} в двух других узлах для компенсации зарядов. В гидридах металлов атомы водорода могут внедряться в междоузельное пространство металла, забирая у него электроны и образуя ионную связь (например, в гидридах лантаноидов LaH_{3+x}). Атомы водорода, попадая в междоузельное пространство металла, могут также отдавать электроны, образуя соединения со смешан-

ной металло-ковалентной связью, например $\text{VN}_{0,45}$, $\text{TaN}_{0,3-0,5}$. В нестехиометрических карбидах атомы углерода либо занимают междоузельное пространство в структуре металлов, либо образуют вакансии, которые упорядоченно распределяются по всему объему решетки. Нитриды переходных элементов часто представляют собой продукты внедрения атомов азота в полости кристаллической решетки металла, например VN_x ($x = 1,00 \div 1,33$), TiN_x ($x = 0,38 \div 1,20$). По внешнему виду и электрической проводимости эти вещества напоминают металлы, однако отличаются от них химической инертностью, твердостью и высокими температурами плавления.

У некоторых нестехиометрических соединений было обнаружено явление **сверхпроводимости**, когда ниже некоторой **критической температуры перехода** T_c электрическое сопротивление этих веществ исчезает. Сверхпроводимость проявляется, например, у NbN_x ($T_c \approx -258^\circ\text{C}$), V_3Si_x ($T_c \approx -256^\circ\text{C}$), MoTe_x ($T_c \approx -259^\circ\text{C}$). У некоторых нестехиометрических фаз критические температуры T_c достаточно высоки. Например, у фаз состава $(\text{Ca}, \text{Sr})_6\text{Bi}_4\text{CuO}_{16+x}$ ($x \sim 0,3$) и $\text{Ca}_{1,5}\text{BaTi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,5+x}$ температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c -163$ и -167°C (т. е. выше температуры кипения жидкого азота).

Природа и концентрация дефектов могут заметно влиять и на другие свойства твердого тела. Так, бесцветные в обычных условиях кристаллы галогенидов щелочных металлов приобретают интенсивную окраску при нагревании в парах щелочного металла: кристалл хлорида натрия окрашивается в зеленовато-желтый цвет, а кристалл хлорида калия — в фиолетовый. Это связано с возникновением дефектов. Кристалл при нагревании в парах щелочного металла получает избыточные катионы металла (по сравнению со стехиометрическим составом) и равное по заряду количество избыточных электронов. Избыточные катионы натрия могут разместиться в узлах кристаллической решетки на поверхности; они притянут к себе равное число анионов, а в объеме кристалла сформируются анионные вакансии. Избыточные электроны, которые размещаются в этих вакансиях, при возбуждении могут переходить на более высокий энергетический уровень; при обратном переходе испускается квант света (в видимом диапазоне), что и приводит к появлению у кристалла окраски.

Введение в галенит — природный сульфид свинца — ионов серебра и висмута (**допирование**) изменяет заряд поверхности и влияет на ее способность к адсорбции заряженных молекул при флотации (один из методов обогащения минерала).

Соединения включения, в которых примесные молекулы и ионы («гости») размещаются в полостях, каналах и межслойном пространстве кристалла основного соединения («хозяина»), также часто имеют нестехиометрический состав. Так, в полостях кристаллической решетки льда могут размещаться молекулы газов; при этом образуются *газовые гидраты* (например, $\text{Cl}_2 \cdot (7 + x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{ClO}_2 \cdot (6 \pm x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 \cdot (6 + x)\text{H}_2\text{O}$), устойчивые при температуре чуть выше 0°C .

Слоистая структура графита позволяет многим веществам (щелочным металлам, галогенам, галогенидам металлов и сильным кислотам) проникать в пространство между слоями атомов углерода с образованием нестехиометрических слоистых соединений графита, например



Вопросы

10.13. Какие вещества термодинамически более устойчивы — аморфные или кристаллические?

10.14. Предположите, каков должен быть знак теплового эффекта для процесса кристаллизации аморфного вещества.

10.15. Подумайте, почему на стеклянные полки не следует ставить тяжелые предметы?

10.16. Почему вещества с ионными и атомными кристаллическими решетками имеют высокие температуры плавления, а вещества с молекулярными кристаллическими решетками, как правило, легкоплавкие?

10.17. Какова природа связи между частицами в ионных, атомных, металлических и молекулярных кристаллах?

10.18. Чем различаются структуры: а) графита и алмаза; б) стекла и кварца?

10.19. Плотность белого фосфора $1,8 \text{ г/см}^3$, черного $2,6 \text{ г/см}^3$. В каких условиях следует осуществлять превращение белого фосфора в черный?

10.20. В каких условиях происходит переход алмаза в графит, и наоборот? Как можно получить алмазы без использования сложного лабораторного оборудования?

10.21. Почему вольфрамовые бронзы $(\text{Na}_x\text{W})\text{O}_3$ ($0,3 \leq x < 1$) имеют металлический блеск и металлическую электропроводность?

10.22. Предположите, какими химическими свойствами обладают слоистые соединения щелочных металлов с графитом.

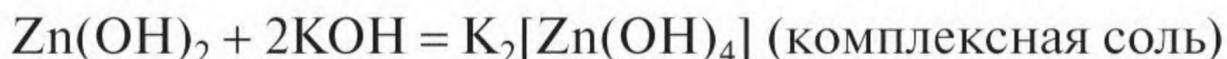
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1 1 Общие сведения о комплексных соединениях

11.1. Состав комплексных соединений

Многие «простые» соединения (оксиды, гидроксиды, соли и т. д.) могут «объединяться» с другими соединениями в более сложные вещества. Так, молекулы воды, аммиака и монооксида углерода, гидроксид-ионы и другие анионы могут взаимодействовать с катионами металлов или другими частицами, образуя **комплексные (координационные)** молекулы или ионы (их также часто называют просто **комплексами**). Термин «комплексные соединения» ввел немецкий химик Оствальд; в русскоязычной литературе его впервые употребил Кистяковский¹, который после окончания Петербургского университета работал в лаборатории Оствальда.

Реакции получения комплексных соединений похожи на реакции образования «простых» соединений, например:



Первым синтезом комплексного соединения принято считать получение в 1798 г. кристаллов хлорида гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Химики в то время еще ничего не знали о строении полученного вещества и описали его состав привычной формулой $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

Лишь спустя столетие швейцарский химик Вернер² разработал **координационную теорию** строения комплексных соединений, которая используется до сих пор. В составе комплексов Вернер выделил две **координационные сферы**: внутреннюю и внешнюю. Во **внутренней сфере** находятся частицы, связанные между собой ковалентными связями. При записи химической формулы внутреннюю сферу комплекса заключают в квадратные скобки. Это может быть нейтральная частица, например $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, анион, например $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, или катион, например $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Ионы **внешней сферы** связаны с внутренней ионными связями. Соединение может также состоять из двух комплексных ионов (катиона и аниона), например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$. В этом случае каждый из ионов считают внешнесферным по отношению к другому.

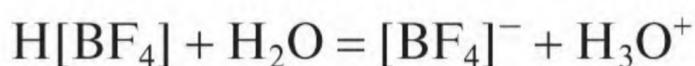
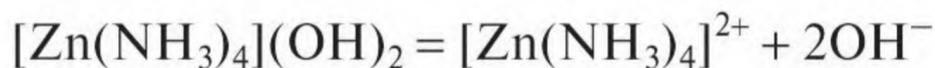
¹ КИСТЯКОВСКИЙ Владимир Александрович (1865–1952) — российский и советский физико-химик. Работы по теории растворов, химической термодинамике и электрохимии.

² ВЕРНЕР Альфред (1866–1919) — швейцарский химик. В 1891–1893 гг. предложил координационную теорию и в последующие годы осуществил ряд экспериментов, доказывающих ее правильность; разработал методы синтеза комплексов и определения их состава и строения. Лауреат Нобелевской премии по химии (1913).

Соединения, которые содержат комплексный ион, в водном растворе необратимо диссоциируют на внутри- и внешнесферные ионы, например:



Если в составе внешней сферы присутствуют катионы водорода или гидроксид-ионы, среда (раствор) становится кислой или щелочной:



В каждом комплексе независимо от его заряда содержится частица (атом, ион или молекула), которая **координирует** (располагает) вокруг себя другие ионы или молекулы. Такую частицу называют **комплексообразователем**. Часто комплексообразователем служит катион, например ион железа(II) в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Нередко комплексообразователь не имеет заряда, например атом хрома в $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ или молекула иода в $[\text{I}_2(\text{I}_3)_2]^{2-}$. Комплексообразователями могут быть также анионы (в том числе анионы металлов), например $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$. Часто частицу-комплексообразователь (атом или одноатомный ион) называют **центральным атомом**.

Частицы, которые располагаются вокруг комплексообразователя, называются **лигандами** (от лат. ligare — связывать) или **аддендами** (от лат. addendum — дополнение, приложение). Лигандами могут быть нейтральные молекулы (например, CO), катионы (часто H^+) или анионы (гидроксид-ион OH^- , кислотные остатки неорганических и органических кислот). В качестве лигандов могут выступать и сложные органические молекулы. В одном комплексе может быть несколько разных лигандов.

Число связей комплексообразователя с лигандами называют его **координационным числом (КЧ)**. Известны комплексные соединения с числом связей от 2 до 12; чаще же $\text{КЧ} = 6$ или 4, другие координационные числа встречаются реже.

Координационное число комплексообразователя не всегда совпадает с числом лигандов, так как у одного лиганда может быть несколько связей с комплексообразователем. Например, в молекуле $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ число лигандов 2, но координационное число цинка 4 (рис. 11.1). Количество связей, которое может образовать лиганд, называется его **дентатностью** (от лат. dente — зуб). Большинство лигандов может образовать с комплексообразователем только одну связь; такие лиганды называют **монодентатными**. Приведенный на рис. 11.1 глицинат-ион $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

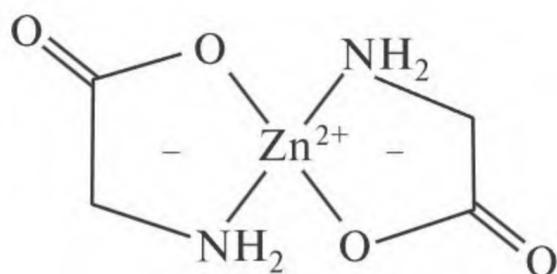


Рис. 11.1. Структурная формула комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$

образует связи через атом кислорода и атом азота; это *бидентатный* лиганд, поэтому в комплексе $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ число лигандов вдвое меньше, чем координационное число комплексообразователя. Бывают и другие *полидентатные* лиганды: три-, тетра-, гексадентатные.

Когда полидентатный лиганд образует несколько связей с комплексообразователем, чаще всего формируются замкнутые циклы. Эти циклы называют *хелатными*, а комплексы, которые их содержат, — *хелатами* (от греч. хеле — клешня). Наибольшей устойчивостью обладают пятичленные хелатные циклы; чуть менее устойчивы шестичленные хелаты. Остальные циклы заметно уступают им по прочности.

Некоторые лиганды могут образовывать связи (координироваться) через разные атомы. Например, тиоцианат-ион NCS^- в одних комплексах координируется через атом азота, а в других — через атом серы. Нитрит-ион NO_2^- может связываться как через атом азота, так и через атом кислорода. Такие лиганды называют *амбидентатными*.

Полидентатный лиганд может образовать связи одновременно с разными комплексообразователями. При этом соединять атомы комплексообразователей могут и такие лиганды, которые не способны образовывать хелаты, например галогенид- или гидроксид-ионы. Лиганды, соединяющие несколько комплексообразователей, называют *мостиковыми*.

Комплекс, который содержит один центральный атом (одно «ядро»), называют *одноядерным (моноядерным)*. Если во внутренней сфере комплексного соединения находится несколько комплексообразователей, окруженных лигандами, говорят, что комплекс — *многоядерный (полиядерный)*. Например, димер хлорида алюминия Al_2Cl_6 можно считать биядерным комплексом, в котором два мостиковых атома хлора соединяют ковалентными связями два атома алюминия (рис. 11.2). Остальные атомы хлора, также образующие ковалентные связи с атомами алюминия, называются *концевыми*.

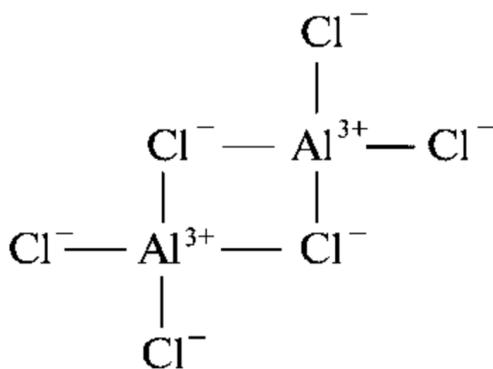


Рис. 11.2. Димер Al_2Cl_6

Полиядерные комплексы с несколькими комплексообразователями во внутренней сфере могут возникнуть также в результате связывания атомов комплексообразователя; связь между этими атомами может быть одинарной, как в $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$, двойной, тройной и даже четверной. Соединения, содержащие связи металл—металл, назвали *кластерами* (от англ. cluster — кисть, гроздь).

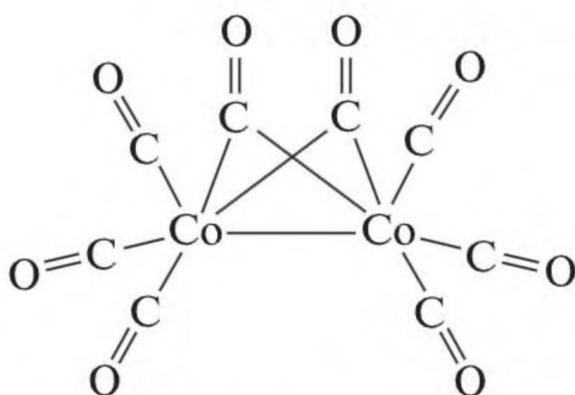


Рис. 11.3. Структурная формула $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ с мостиковыми лигандами CO

Встречаются также **смешанные** комплексы, содержащие одновременно и мостиковые лиганды, и связи металл—металл (рис. 11.3).

Вопросы

11.1. Какова формула соединения с комплексообразователем Co^{III} (КЧ = 6), при котором лиганды — хлорид-ионы и две молекулы аммиака, а во внешней сфере — катионы калия?

11.2. Назовите составные части комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; укажите координационное число центрального атома, определите заряды комплексообразователя и комплексного иона в целом.

11.3. Определите внешнюю и внутреннюю сферу следующих комплексных соединений, их общий заряд и заряд их центрального атома: а) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; в) $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$; г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

11.2. Номенклатура комплексных соединений

В формуле комплекса на первое место обычно ставят комплексообразователь; за ним по порядку следуют лиганды — положительно заряженные, нейтральные и отрицательно заряженные; например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Лиганды, имеющие одинаковый заряд, располагают слева направо в порядке возрастания электроотрицательности их первых элементов, например $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, или по алфавиту.

Названия отрицательно заряженных лигандов состоят из полного названия (или его корня) соответствующего аниона и окончания «-о», например I^- — иодо, H^- — гидридо, CO_3^{2-} — карбонато. Анионы углеводородов в качестве лигандов чаще всего называют так же, как соответствующие углеводородные радикалы, например C_5H_5^- — циклопентадиенил. Нейтральные лиганды называют так же, как соответствующие молекулы (без дополнительных приставок и окончаний); например, N_2H_4 — гидразин, C_2H_4 — этилен, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — пиридин. Для некоторых нейтральных и отрицательно заряженных лигандов используют специальные названия: H_2O — аква, NH_3 — аммин, CO — карбонил, NO — нитрозил, S^{2-} — тио. Названия

большинства положительно заряженных лигандов имеют окончание «-ий»: N_2H_5^+ — гидразиний. Катионы водорода H^+ обозначают словом «гидро».

Количество одинаковых лигандов в комплексе указывают числовыми приставками, которые пишутся слитно с названиями лигандов, например $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоцинкат натрия. Если использование приставок ди-, три-, тетра-, пента- и т. д. не отражает однозначно формулу соединения или если название лиганда уже содержит числовые приставки, применяют умножающие числовые приставки: бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и другие, а название лиганда заключают в скобки: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ — бис(циклопентадиенил)железо.

Название нейтрального комплекса состоит из одного слова: сначала название лиганда (лигандов) с приставкой, обозначающей число лигандов, далее русское название комплексообразователя в именительном падеже (для многоядерных комплексов также с числовой приставкой): $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонилникель, $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ — гексахлородиалюминий. Название комплексного катиона составляют по тем же правилам, но дополнительно указывают степень окисления комплексообразователя, а название комплекса ставят в родительном падеже: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид диамминсеребра(I). В названии комплексного аниона используют латинский корень названия элемента и добавляют суффикс «-ат»: $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ — дицианоаргентат(I) натрия. Степень окисления комплексообразователя (если элемент проявляет в соединениях несколько степеней окисления) указывают римской цифрой в скобках после названия элемента. Если степень окисления комплексообразователя неизвестна, указывают заряд всего иона (арабской цифрой в скобках), например $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^+$ — катион додекахлорогексаниобия(1+).

Мостиковые лиганды обозначают греческой μ («мю») перед названием мостикового лиганда каждого вида. При перечислении лигандов в названии комплекса сначала называют все мостиковые (в порядке их усложнения), затем все немостиковые, а после этого — комплексообразователи с указанием их числа. Если в комплексе имеются одинаковые фрагменты, это также может быть отражено в названии. Например, комплексное соединение $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ можно назвать пентахлорид (μ -амидо)декаамминдикобальта(III) или хлорид (μ -амидо)-бис{пентаамминкобальта(III)}.

Вопросы

11.4. Назовите следующие комплексы: а) $[\text{Co}(\text{CO})_4]$; б) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$; в) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; г) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$.

11.5. Напишите формулы следующих комплексных соединений: а) тетрафтороборат калия; б) тетрагидридоборат алюминия; в) хлорид диамминсеребра(I); г) дицианоаргентат(I) натрия.

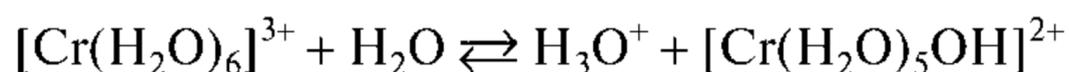
11.3. Классификация комплексных соединений

Многообразие комплексных соединений не позволяет создать единую классификацию. Наиболее простая классификация — по заряду комплекса (нейтральные, анионные и катионные комплексы). Поскольку в водном растворе ионные связи легко разрываются и комплексные соединения необратимо диссоциируют (распадаются на отдельные внутри- и внешне-сферные ионы), можно выделить комплексные кислоты, основания и соли. При классификации по типу лигандов все комплексы можно разделить на соединения с неорганическими и органическими лигандами, а далее рассматривать по отдельности комплексы с каждым типом лигандов.

11.3.1. Комплексы с неорганическими лигандами

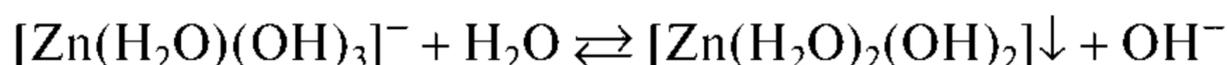
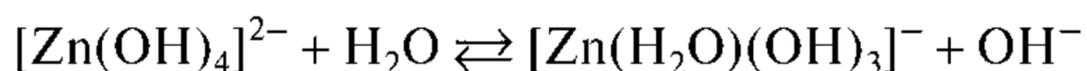
Аквакомплексы содержат в качестве лигандов молекулы воды. Такие комплексы существуют в водных растворах и во многих кристаллогидратах. Так, при растворении в воде белого сульфата меди CuSO_4 образуется голубой раствор, поскольку в воде сразу образуется комплексный катион тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. При выпаривании этого раствора кристаллизуется голубой пентагидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), который содержит аквакатионы меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. При прокаливании пентагидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ он постепенно теряет воду и при 200°C снова превращается в белый безводный сульфат меди CuSO_4 .

В растворе аквакомплексы могут вступать в реакцию протолиза; большинство аквакомплексов — слабые кислоты (т. е. они отщепляют H^+ , который, присоединяясь к несвязанным молекулам воды, образует катионы, прежде всего H_3O^+), например:

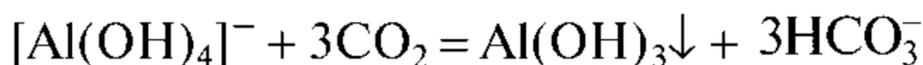


Вслед за первым протоном комплексный катион может потерять и следующие протоны, однако по мере отщепления протонов из внутренней сферы кислотные свойства комплекса резко ослабевают. Чем выше степень окисления комплексообразователя, тем сильнее кислотные свойства его аквакомплекса. Например, катион гексаакважелеза(II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ проявляет очень слабые кислотные свойства, а катион гексаакважелеза(III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — сильная кислота, даже сильнее уксусной и ортофосфорной кислот.

В **гидроксокомплексах** лигандами служат гидроксид-ионы. В растворе гидроксокомплексы обычно бывают устойчивы только в присутствии избытка гидроксид-ионов. При разбавлении раствора гидроксокомплексы легко разрушаются, отщепляя гидроксид-ионы:

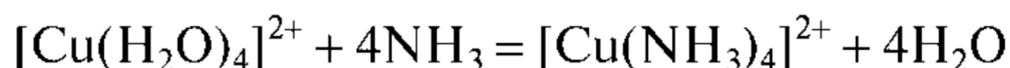


Известны и более устойчивые гидроксокомплексы, например хорошо растворимые в воде $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, малорастворимые $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ и $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Гидроксокомплексы легко разрушить действием любых кислот (даже самых слабых), например водным раствором диоксида углерода CO_2 :

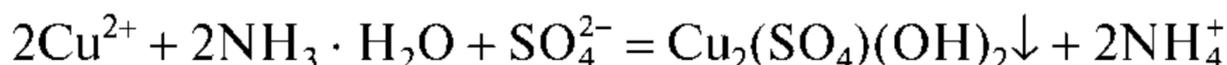


Химия растворов гидроксокомплексов очень сложная. Так, в водном растворе гидроксокомплекса алюминия можно обнаружить ионы: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ и многие другие. В многоядерных гидроксокомплексах алюминия и некоторых других металлов комплексообразователи могут быть связаны через мостиковые гидроксолиганды.

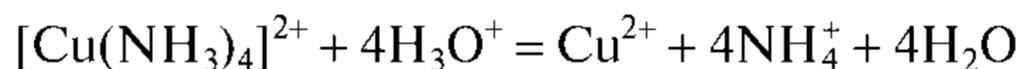
Аммины — соединения в составе внутренней сферы которых сожержатся молекулы аммиака; **аммиакаты** часто содержат не только внутри-, но и внешне-сферные молекулы аммиака. У многих переходных элементов аммины более устойчивы, чем аквакомплексы, и легко образуются в водном растворе.



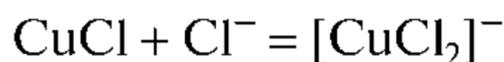
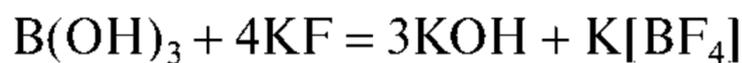
Часто сначала осаждается малорастворимый гидроксид или оснóвная соль, которая затем переходит в растворимый аммиакат:



Аммиачные комплексы разрушаются при нагревании, а также под действием кислот, вызывающих протонирование лиганда, например:



Ацидокомплексы содержат в качестве лигандов анионы кислот. Это самый многочисленный класс комплексов с неорганическими лигандами. Многие элементы образуют комплексы с галогенид-ионами:



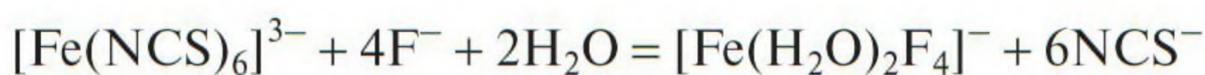
В зависимости от числа анионных лигандов во внутренней сфере ацидокомплексы могут иметь разную окраску, например бромкомплексы меди: светло-зеленый $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}]^+$, темно-зеленый $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$, коричневый $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3]^-$, темно-вишневый $[\text{CuBr}_4]^{2-}$.

Один и тот же лиганд, например тиоцианат-ион NCS^- , с разными металлами также образует комплексы разного цвета: синий тетракис(тио-

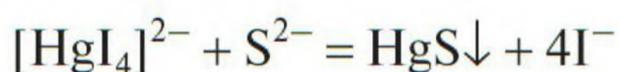
цианато)кобальтат(II) $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, зеленоватый тетраakis(тиоцианато)-феррат(II) $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^{2-}$; красные $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NCS})_{6-x}]^{x-3}$ (самый устойчивый из акватиоцитатных комплексов железа — трис(тиоцианато)триакважелезо $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$).

Очень прочные комплексы образует с металлами цианид-ион CN^- (кислотный остаток циановодородной кислоты HCN). При этом окраска комплекса может изменяться в зависимости от степени окисления комплексообразователя: например, жёлтая кровавая соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (тригидрат гексацианоферрата(II) калия) и красная кровавая соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (гексацианоферрат(III) калия).

Разрушение ацидокомплексов обычно происходит в результате обмена лигандов

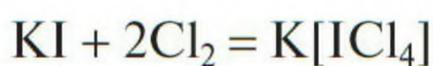
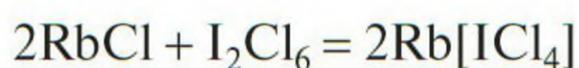
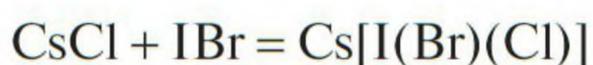
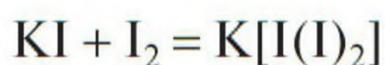


или связывания комплексообразователя

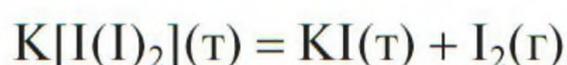


Особую группу комплексов составляют **анионгалогенаты**, в которых галогены одновременно выполняют функцию и лигандов, и комплексообразователей. Степень окисления комплексообразователя может быть положительная — $[\text{I}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$, нулевая — $[(\text{I}_2)^0(\text{I}_3)_2]^{2-}$ или отрицательная — $[\text{I}^{-\text{I}}(\text{I}_2)_2]^-$. Изополигалогенаты построены из атомов одного элемента (обычно иода), гетерополигалогенаты — из атомов разных элементов (при этом комплексообразователем всегда служит менее электроотрицательный галоген).

Способы получения анионгалогенатных комплексов достаточно разнообразны.



Все анионгалогенаты легко разрушаются при нагревании:



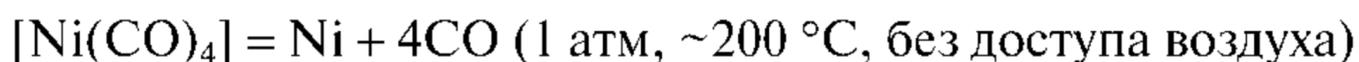
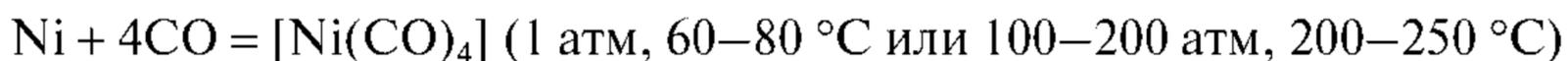
Гидридокомплексы, содержащие анион водорода H^- , обычно образуют элементы группы IIIA (группа 13 в длиннопериодной таблице). Наиболее устойчивы гидридокомплексы бора и алюминия. Эти соединения — сильные восстановители; они реагируют с водой с выделением водорода:



Комплексные соединения, в которых лигандами служат молекулы монооксида углерода CO, называются **карбонилами**. Эти комплексы обычно содержат металл в нулевой или даже отрицательной степени окисления (например, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$). Стехиометрия карбониллов подчиняется **правилу эффективного атомного номера** (так называемому **правилу Сиджвика**¹):

Суммарное количество электронов атома или иона металла и электронов, предоставленных ему лигандами, равно числу электронов в атоме ближайшего благородного (инертного) газа.

Наиболее устойчивы комплексы, в которых реализуется 18-электронная оболочка из *s*-, *p*- и *d*-электронов комплексообразователя и электронных пар лигандов. При этом *d*-элементы с четным числом валентных электронов образуют одноядерные карбонилы, а с нечетным — двухъядерные (со связью металл—металл). Карбонилы обычно термически неустойчивы, поэтому их образование используют как промежуточный этап при получении особо чистых металлов, например:



Вопросы

11.6. Проведите классификацию следующих комплексных соединений тремя способами: а) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; б) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

11.7. Какие виды комплексных соединений термически наименее устойчивы?

11.3.2. Комплексы с органическими лигандами

Лиганды органической природы очень разнообразны, поэтому классификация комплексов с органическими лигандами весьма сложная.

В роли лигандов часто выступают соединения состава $\text{R}_n\text{Э}$, где R — углеводородный радикал, Э — атом элемента 15- или 16-й группы Периодической системы. Известны комплексы, например, с аминами, арсинами, фосфинами, стибинами, простыми эфирами, тиолами, селено- и теллуруглероводами.

Лиганды типа $\text{R}_n\text{Э}=\text{X}$ (Э — элемент 14–16-й группы, R — углеводородный радикал, насыщенный или ароматический) — это альдегиды и кетоны, органические оксиды (Э = N, P, As, Sb; X = O; $n = 3$), сульфоксиды (Э = S; X = O; $n = 2$) и их аналоги (X = S, Se, Te). Можно отметить, что, несмотря на наличие двух атомов, способных быть донорами (связываться с комплексообразователем, предоставляя орбиталь с неподеленной парой

¹ СИДЖВИК Невил Винсент (1873–1952) — английский химик. Работы в области теоретической органической химии. Установил строение различных типов комплексных соединений. Ввел (1925) понятие «хелаты».

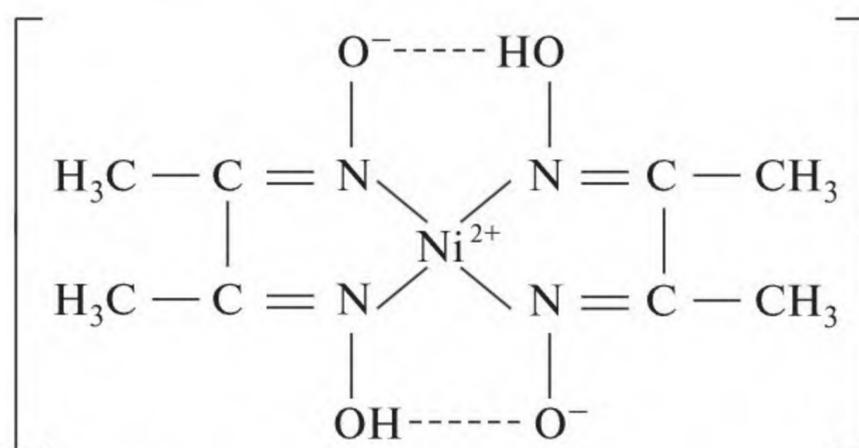


Рис. 11.4. Структурная формула комплекса никеля с диметилглиоксимом $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$. Диметилглиоксим часто обозначают gmg

электронов), фосфиноксиды монодентатны во всех комплексах, а сульфоксиды могут проявлять свойства бидентатных лигандов. Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и их селеносодержащий аналог относятся к X-донорам. Однако известны комплексы, в которых эти лиганды образуют связи через атомы азота. Аналогичное поведение обнаружено и для других лигандов, содержащих двойная связь $\text{C}=\text{X}$: амидов, тиамидов, семитиокарбазидов, селенокарбазидов и карбазонов.

В качестве органических лигандов совсем не редко встречаются и гетероциклические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов. Донорными атомами в них обычно служат элементы 15- и 16-й групп Периодической системы.

Особый класс комплексных соединений с органическими лигандами — **хелатные** комплексы, в которых би- или полидентатные лиганды образуют с центральными ионом замкнутые циклы. Хелатные комплексы очень устойчивы. Один из примеров хелатного комплекса — розово-красный комплекс никеля с диметилглиоксимом $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})_2$ (рис. 11.4). Этот комплекс используется при качественном и количественном анализе никеля в растворах. Впервые этот комплекс в аналитических целях применил русский ученый Чугаев¹. Он установил, что комплексные соединения, содержащие циклические группировки, отличаются бóльшей прочностью, чем комплексы, не содержащие циклов; при этом наиболее устойчивы комплексы с пяти- и шестичленными циклами.

Среди хелатных комплексных соединений особое место занимают комплексы с полигетеромакроциклическими лигандами, такими как порфин (рис. 11.5) и его производные — порфирины. Порфириновые комплексы входят в состав небелковой части молекулы гемоглобина (рис. 11.6), в молекулы хлорофилла и ряда ферментов.

Швейцарский химик Шварценбах² в 1945 г. ввел термин «**комплексоны**» для обозначения полидентатных органических лигандов группы полиами-

¹ ЧУГАЕВ Лев Александрович (1873–1922) — русский химик. Создал отечественную научную школу химиков, изучающих комплексные соединения. Известен работами по органической химии, биохимии и химии комплексных соединений; обнаружил качественные реакции на никель и осмий. Впервые синтезировал многие комплексы платины.

² ШВАРЦЕНБАХ Герольд Карл (1904–1978) — швейцарский химик. Известен работами по физической, координационной и аналитической химии. Разработал (1945) метод комплексонометрического титрования.

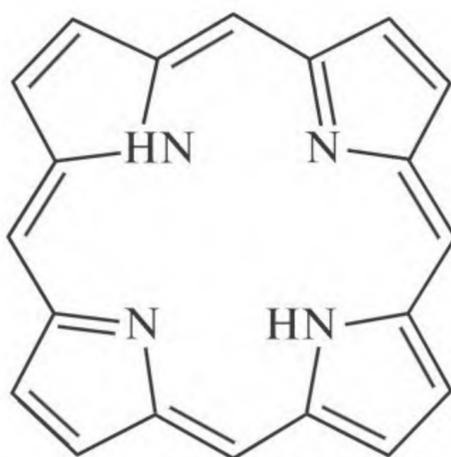


Рис. 11.5. Структурная формула порфина

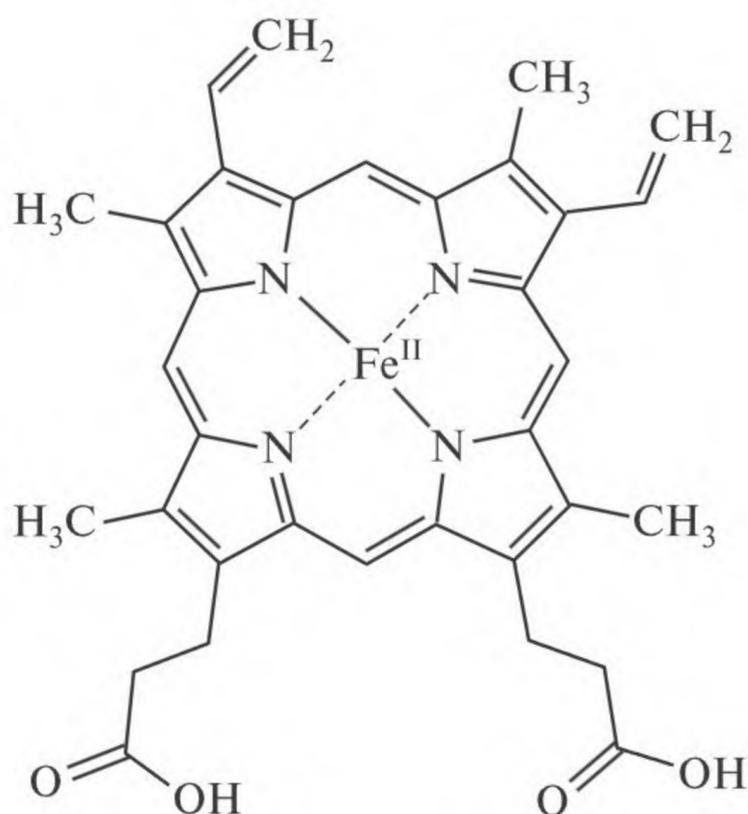


Рис. 11.6. Структурная формула гема (небелкового компонента гемоглобина)

нополикарбонновых кислот. Комплексные соединения этих лигандов называют **комплексонатами**. Самый известный комплексон — этилендиаминтетрауксусная кислота, сокращенно edtaH_4 или ЭДТА (рис. 11.7):

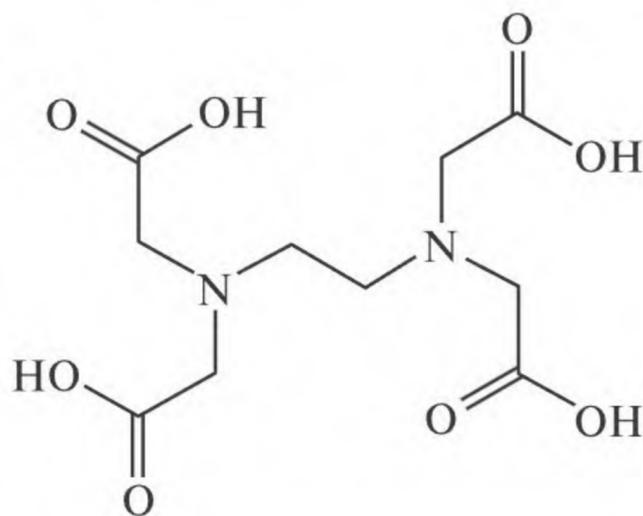


Рис. 11.7. Структурная формула этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)

Комплексонаты большинства металлов очень устойчивы, поскольку при образовании этих комплексов замыкаются два, три или более хелатных цикла (металлоцикла), как, например, в комплексе меди(II) с анионом

этилендиаминтетраацетатом (рис. 11.8). Чаще всего ЭДТА используется в виде дигидрата динатриевой соли (комплексон III, трилон Б или ЭДТА- Na_2). ЭДТА позволяет определить более 60 элементов. В медицине ЭДТА используют для выведения из организма радиоактивных и токсичных металлов. Этот реактив нашел широкое применение в текстильной, кожевенной, бумажной и лакокрасочной промышленности, в металлургии, в цветной кинематографии, для смягчения воды и т. д.

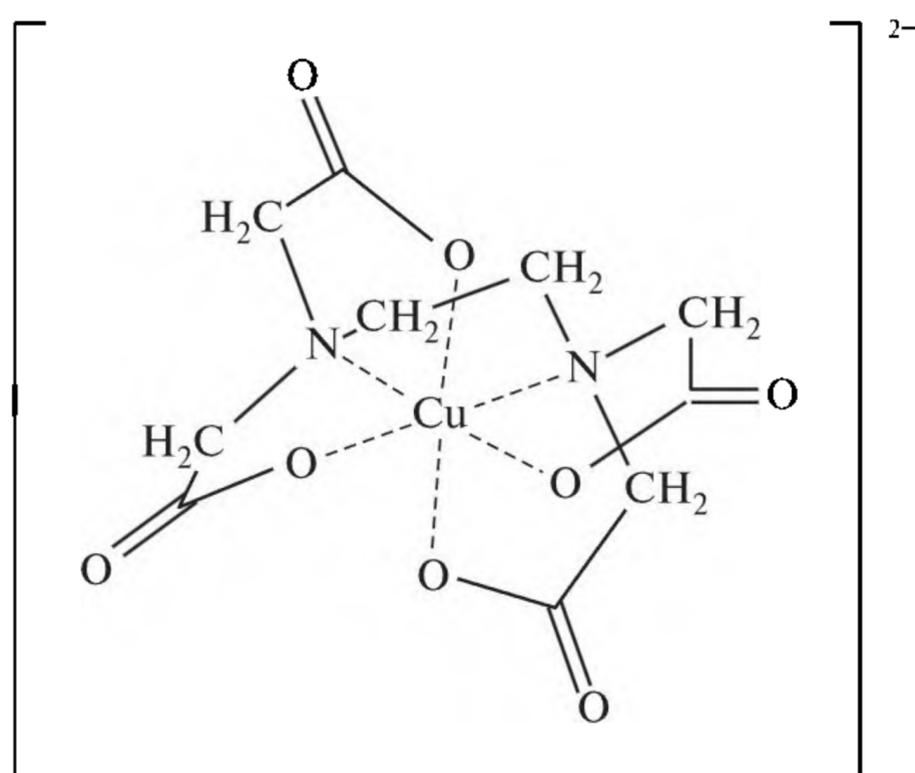
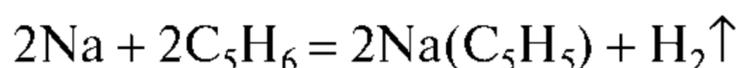


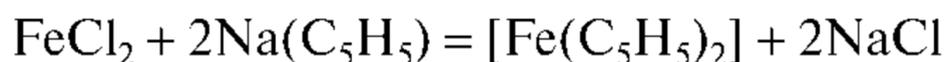
Рис. 11.8. Структурная формула комплекса меди(II) с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты

Ненасыщенные органические молекулы, например этилен, циклопентадиен, бензол и его производные, могут образовывать так называемые π -комплексы. В этих комплексах связь металла с органическим лигандом осуществляется при взаимодействии заполненных π -орбиталей лиганда с вакантными орбиталями металла (донорно-акцепторный механизм), при этом электроны с орбиталей металла попадают на низшие вакантные орбитали лиганда (дативный механизм). В π -комплексах металл может взаимодействовать со всеми атомами углерода π -электронной системы или только с некоторыми из них. Стехиометрия большинства π -комплексов подчиняется правилу Сиджвика. Химические свойства этих соединений зависят главным образом от природы лиганда и в меньшей степени от природы центрального атома металла, причем возможны реакции как с сохранением связи металл – лиганд (частичным или полным), так и с ее разрывом.

Самый известный π -комплекс — ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (или, согласно правилам номенклатуры, бис(циклопентадиенил)железо). Циклопентадиен C_5H_6 содержит две двойные связи и проявляет слабые кислотные свойства. При взаимодействии циклопентадиена с металлическим натрием образуется ионное соединение циклопентадиенилнатрий:



При взаимодействии циклопентадиенилнатрия с катионами железа(II) в тетрагидрофуране выделяются оранжевые кристаллы бис(циклопентадиенил)железа:



Строение этого соединения напоминает сэндвич (бутерброд) (рис. 11.9). Комплекс диамагнитен, а комплексообразователь Fe(II) находится между циклическими анионами C_5H_5^- на равном расстоянии от всех атомов углерода. В бис(циклопентадиенил)железе невозможно выделить отдельные ковалентные связи между комплексообразователем и атомами лиганда: центральный атом образует связь со всей π -электронной системой каждого из двух лигандов. В ферроцене функцию донора электронов выполняют два циклопентадиенил-иона — каждый предоставляет по три пары π -электронов. Акцепторами электронных пар служат sp^3d^2 -гибридные орбитали железа(II). В этой сэндвичевой структуре шесть многоцентровых связей, которые дополнительно упрочняются по дативному механизму (посредством передачи лигандам электронных пар атома железа). Таким образом, для обозначения двухэлектронных связей валентные черточки теряют обычный смысл.

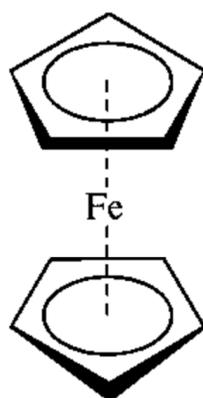


Рис. 11.9. Строение ферроцена

Вопросы

11.8. Для определения никеля Чугаев использовал аммиачный раствор диметилглиоксима (позже его назвали реактивом Чугаева). Какова здесь роль аммиака?

11.9. Какова дентатность лиганда ЭДТА?

11.4. Химическая связь в комплексных соединениях

11.4.1. Метод валентных связей

Попытки объяснить образование новых более сложных соединений — комплексных соединений — взаимодействием некоторых вполне устойчивых молекул с различными атомами и ионами, например молекулы

аммиака с катионом кобальта, молекулы монооксида углерода с атомами железа, кобальта, никеля и т. п., имеют давнюю историю. Для этого было предложено много теорий. В настоящее время общепринята точка зрения, что в специальной теории координационной связи нет необходимости. Однако применение к комплексным соединениям общих представлений о механизмах образования химической связи имеет некоторую специфику.

Теория валентных связей была первой квантовомеханической теорией, использованной для приближенного объяснения образования связей в комплексных соединениях. Практическое применение этой теории было воплощено в методе валентных связей (ВС). В основе метода ВС лежит идея о донорно-акцепторном механизме образования ковалентных (координационных) связей между лигандом (донором электронной пары) и комплексообразователем (акцептором электронной пары). При перекрывании орбиталей лигандов, занятых неподеленными электронными парами, и свободных орбиталей комплексообразователя в межъядерном пространстве создается область повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя при этом взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, упрочняя связь по **дативному механизму**.

В отличие от соединений *s*- и *p*-элементов, где в гибридизации участвуют как связывающие, так и неподеленные электронные пары центрального атома, в комплексах *d*-элементов предполагается гибридизация только связывающих электронных пар, число которых соответствует координационному числу комплексообразователя.

Кроме того, в соединениях *s*- и *p*-элементов неспаренных электронов всегда не так уж много, а комплексы *d*-элементов нередко содержат значительное число неспаренных электронов. Часто (но далеко не всегда) происходит объединение неспаренных электронов комплексообразователя в пары, при этом некоторые атомные орбитали, участвующие в гибридизации и образовании связей, остаются свободными.

Строение комплексов (как и более простых соединений) зависит от типа гибридизации *s*-, *p*- и *d*-орбиталей центрального атома, участвующих в образовании связей. Электронные пары, которые заселяют гибридные орбитали комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором минимально их взаимное отталкивание. Таким образом, структура комплексных молекул и ионов в значительной степени зависит от типа гибридизации орбиталей центрального атома.

При определении типа гибридизации орбиталей атома *d*-элемента нужно учитывать близость по энергии *s*-, *p*- и *d*-орбиталей одного слоя, а также *d*-оболочек предыдущего слоя:

$$E_{(n-1)d} \approx E_{ns} \approx E_{np} \approx E_{nd}$$

Таким образом, в гибридизации участвуют *d*-орбитали как последнего, так и предпоследнего слоев, поэтому геометрия (геометрическая конфигурация) комплексных частиц весьма разнообразна (табл. 11.1).

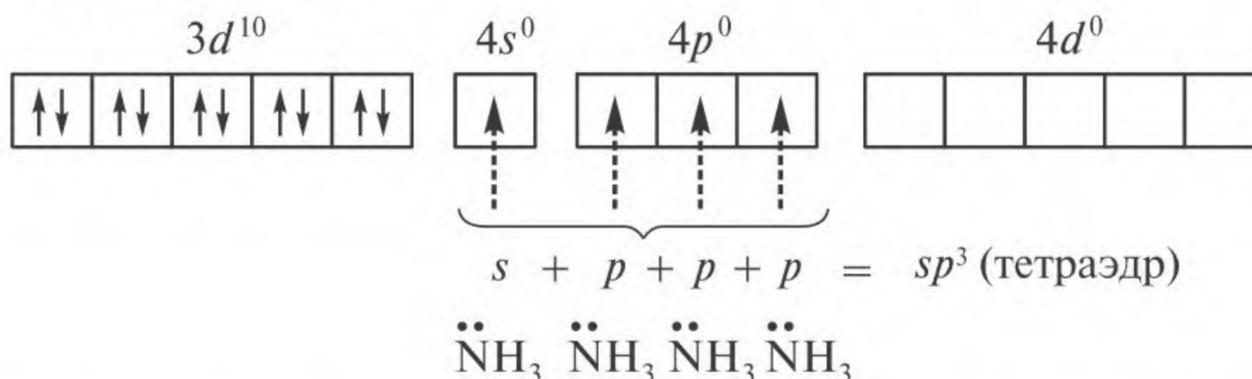
Таблица 11.1

Геометрическая конфигурация комплексов

Тип гибридизации	КЧ комплексообразователя	Геометрия	Примеры
sp	2	Линейная молекула	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2, d^2s	3	Треугольник	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3, d^3s	4	Тетраэдр	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	Плоский квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
sp^3d, d^3sp	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
dsp^3, d^2sp^2, d^4s	5	Квадратная пирамида	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
d^2sp^3, dsp^3d, sp^3d^2	6	Октаэдр	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
d^3pd^3	7	Пентагональная бипирамида	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$

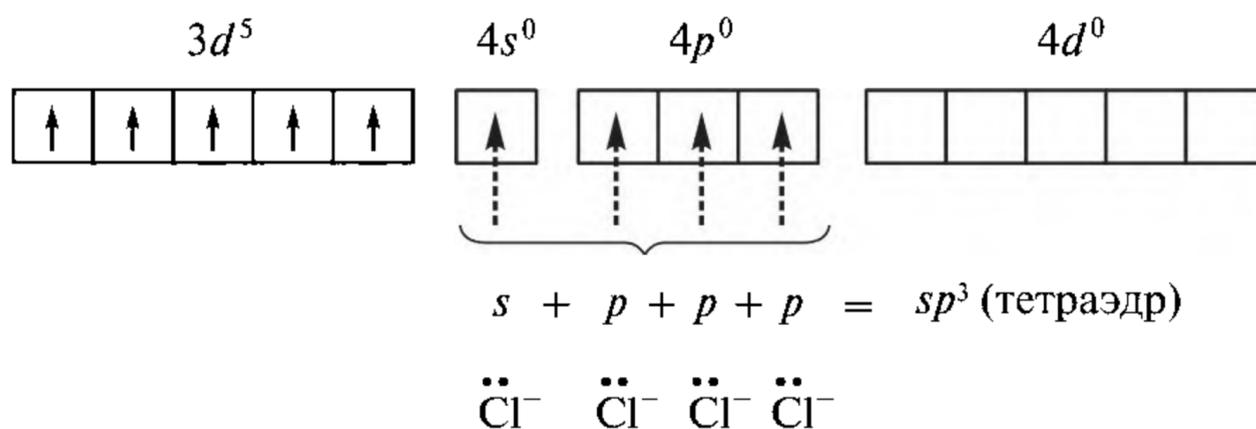
Координационные числа >6 встречаются достаточно редко. Координационные числа 8 и более (вплоть до 15) характерны для катионов лантаноидов, актиноидов и некоторых других элементов с большим радиусом. В ионных соединениях этих элементов координационный многогранник (полиэдр) — куб, а в комплексах — додекаэдр (d^4sp^3 -гибридизация), квадратная антипризма (d^4sp^3 - или d^5p^3 -гибридизация) и т. д. Примеры соединений с большими координационными числами — $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (Ln — лантаноид); $[\text{MH}_9]^{2-}$ (M = Tc, Re; КЧ = 9); $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (КЧ = 10); $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ (КЧ = 12). В двух последних комплексах лиганды бидентатные.

Рассмотрим образование некоторых комплексов с позиций теории валентных связей. Например, катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого условного иона имеет конфигурацию $[\text{Ar}]3d^{10}4s^04p^0$, которую можно изобразить следующим образом:



Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет на атоме азота неподеленную пару электронов. Орбитали атомов азота, которые содержат неподеленные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион. Таким образом, в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов — он диамагнитен.

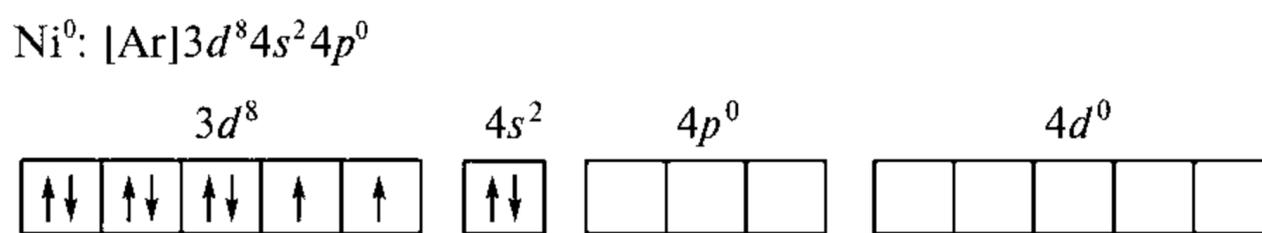
Марганец(II) в составе тетрахлороманганат(II)-иона $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на $3d$ -орбиталях, а также вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Вакантные sp^3 -гибридные орбитали марганца(II) перекрываются с p -орбиталями хлорид-ионов:



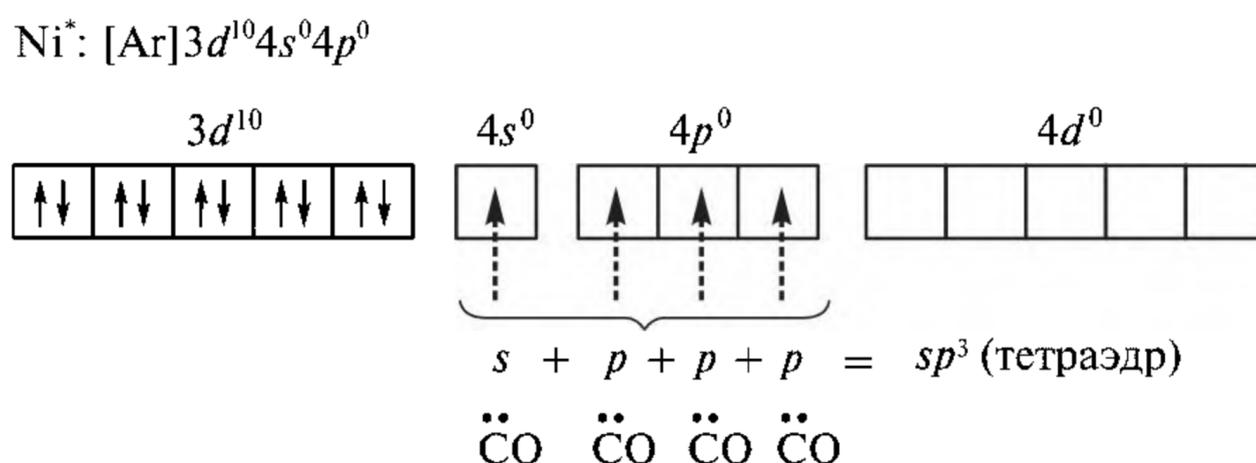
Тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ парамагнитен (содержит пять неспаренных электронов).

Во многих случаях метод валентных связей не позволяет предсказать тип гибридизации и геометрическую форму комплексной частицы без знания ее магнитных свойств. Например, правильно определить тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя в соединениях $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ можно, только зная, что первые две частицы диамагнитны, а третья парамагнитна.

Для $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ необходимо учесть отсутствие неспаренных электронов. Нейтральный атом никеля парамагнитен:

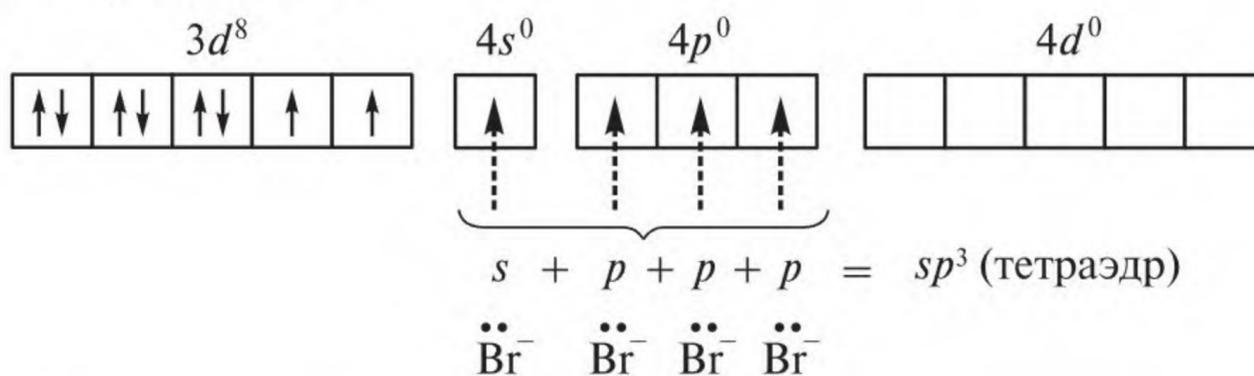
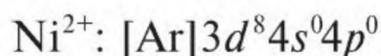


Переход $4s$ -электронов на $3d$ -подуровень превращает парамагнитный атом Ni^0 в возбужденную диамагнитную частицу Ni^* :



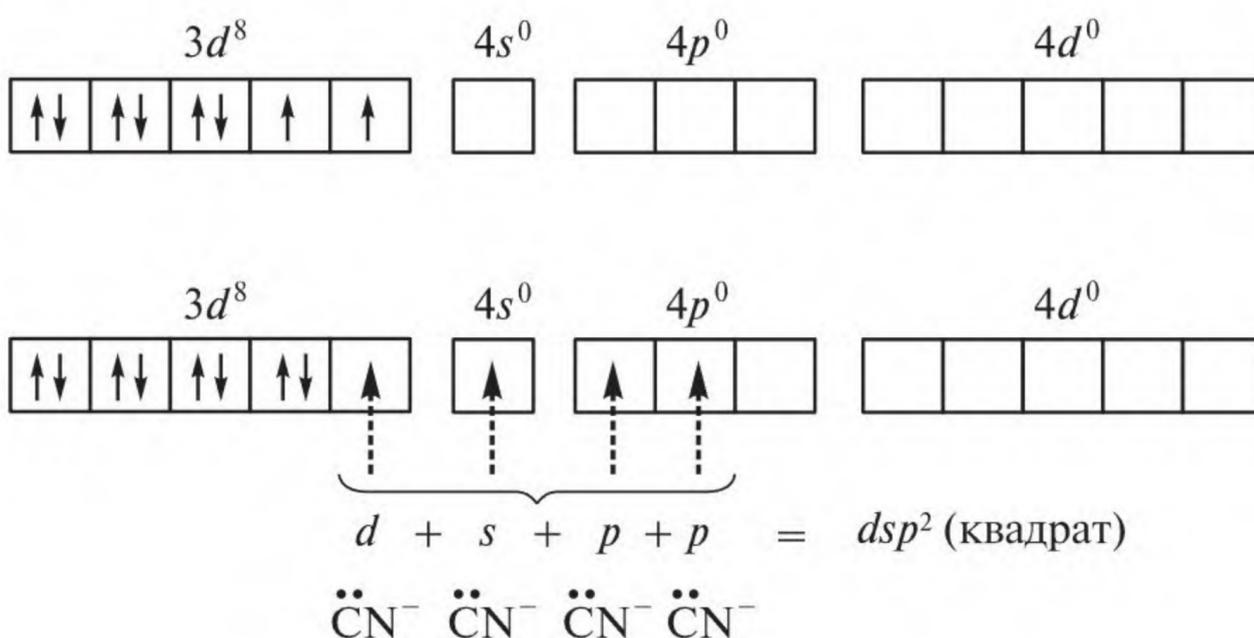
Освободившиеся вакантные орбитали подвергаются sp^3 -гибридизации, в результате образуется устойчивый тетраэдрический комплекс тетракарбонилникель ($\text{КЧ} = 4$).

В парамагнитном $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$, у которого для реализации $\text{КЧ} = 4$ достаточно вакантных орбиталей:

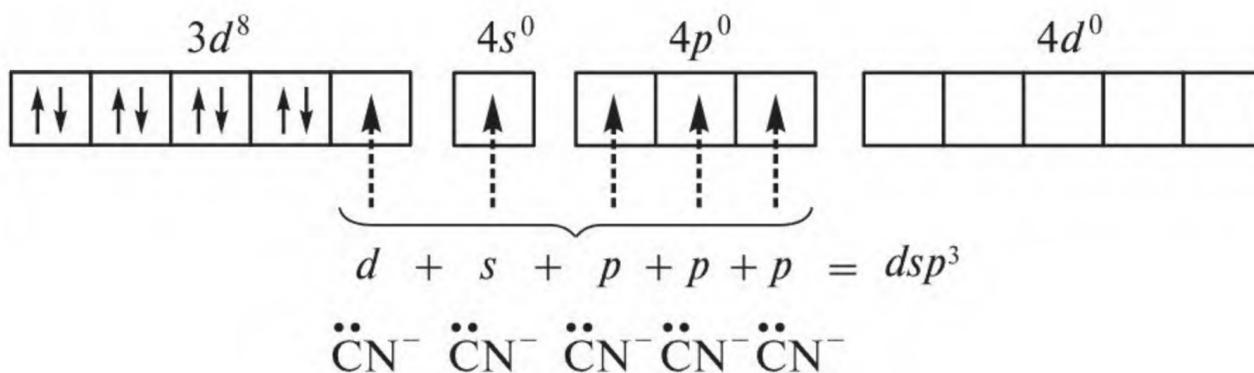


Таким образом, парамагнитный комплекс $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ также имеет тетраэдрическое строение, но гораздо менее устойчив, чем $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

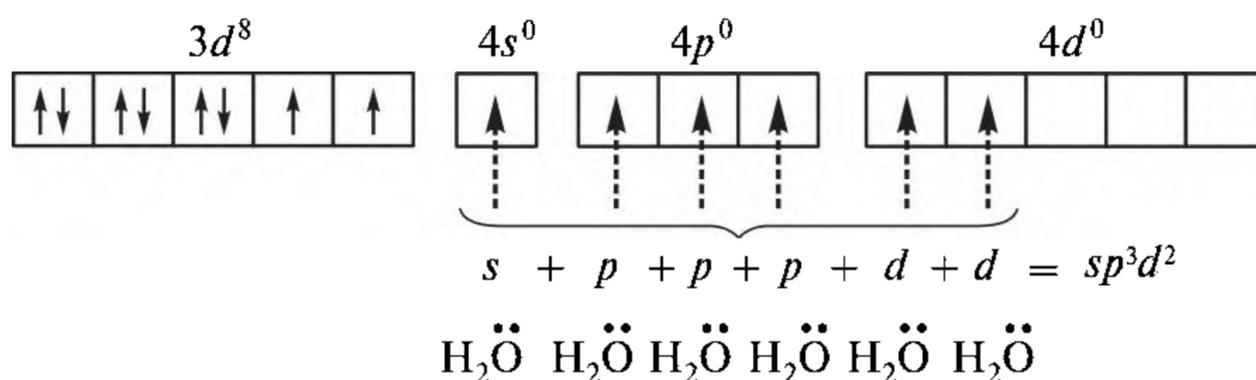
При объединении двух электронов $3d$ -подуровня иона никеля(II) в пару и превращении одной из орбиталей этого подуровня в вакантную изменяется тип гибридизации и образуется устойчивый диамагнитный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4) — тип гибридизации dsp^2 , которому соответствует плоскоквадратная форма частицы.



Если синтез осуществляется в условиях избытка лиганда, координационное число никеля(II) равно пяти (dsp^3 -гибридизация) и формируется устойчивый диамагнитный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, который имеет форму квадратной пирамиды.

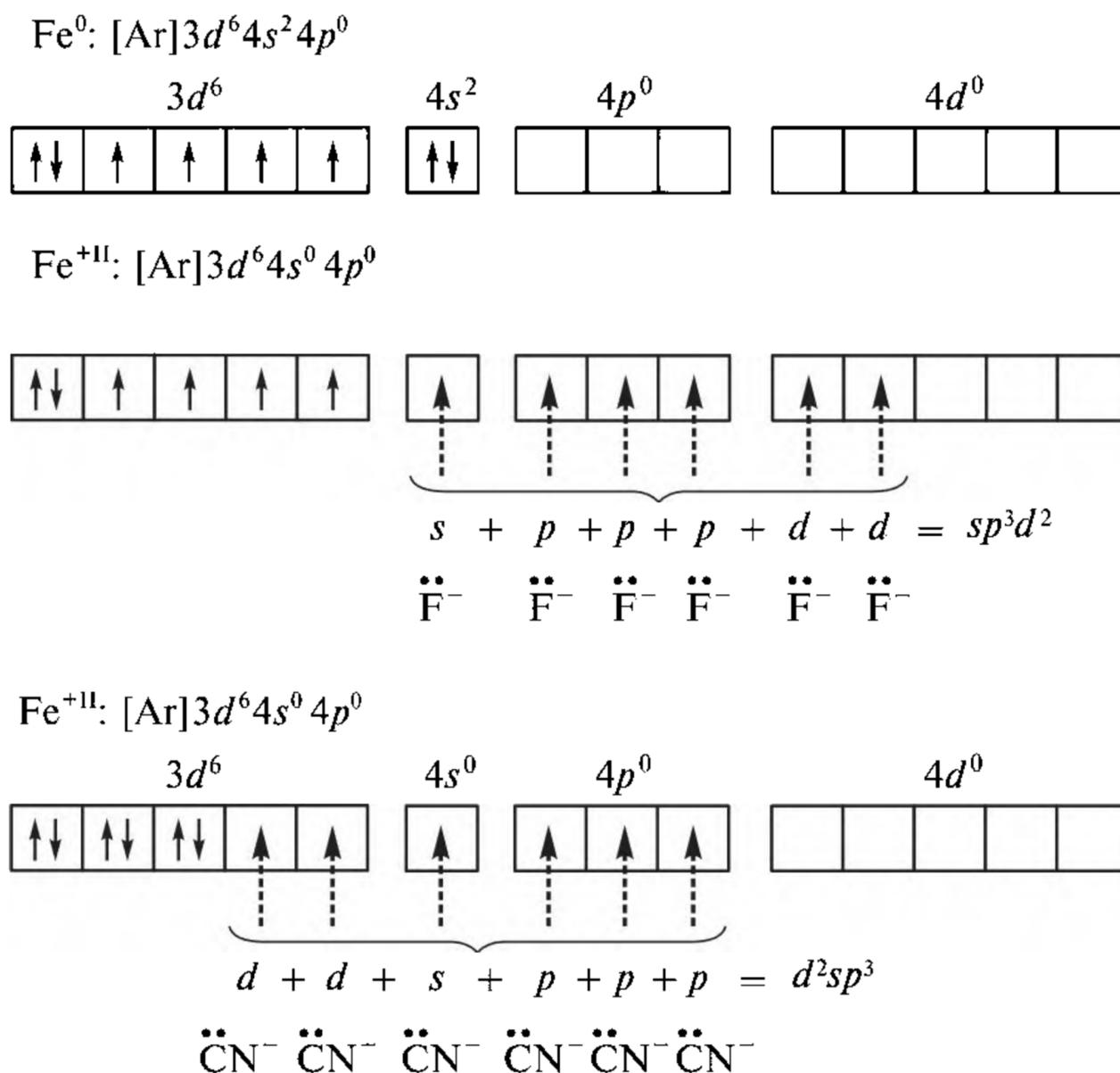


Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ парамагнитен, но достаточно устойчив. В нем реализуется sp^3d^2 -гибридизация атомных орбиталей никеля(II):



Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня комплексобразователя (например, при sp^3d^2 - или sp^3d -гибридизации), комплекс называют **внешнеорбитальным**. Комплексы, при образовании которых в гибридизации участвуют атомные орбитали предпоследнего d -подуровня (тип гибридизации, например, d^2sp^3 или dsp^2), называют **внутриорбитальными**.

Железо(II) образует и внешне-, и внутриорбитальные комплексы, например парамагнитный внешнеорбитальный гексафтороферрат(II)-ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и диамагнитный внутриорбитальный гексацианоферрат(II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



Фторид- и цианид-ионы как лиганды по-разному влияют на электроны валентных уровней атома железа. Теория валентных связей не учитывает природу лиганда, поэтому методом ВС невозможно предсказать строение таких комплексов. Таким образом, метод ВС необходимо дополнять данными о магнитных свойствах комплексного соединения и о влиянии лиганда.

Вопросы

11.10. Перечислите достоинства и недостатки метода валентных связей (ВС) (применительно к комплексным соединениям).

11.11. Определите диамагнитные и парамагнитные комплексы:
 а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; б) $[\text{TiF}_6]^{3-}$; в) $[\text{TiCl}_6]^{2-}$; г) $[\text{CuCl}_5]^{3-}$; д) $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$;
 е) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; ж) $[\text{VCl}_4]^-$; з) $[\text{VF}_6]^-$; и) $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.

11.4.2. Теория кристаллического поля

Для предсказания строения комплексных соединений d -элементов хорошим дополнением к методу валентных связей оказалась теория кристаллического поля (КП). Основы этой теории были разработаны Бете в 1929 г. при рассмотрении эффекта замещения катиона натрия в решетке ионного кристалла типа NaCl. Бете показал, что при помещении свободного иона в электростатическое поле (так называемое кристаллическое поле), существующее в кристалле, происходит полное или частичное снятие вырождения энергетических подуровней иона, т. е. их расщепление.

Согласно теории кристаллического поля, вокруг положительно заряженного центрального иона упорядоченно располагаются точечные лиганды, которые заряжены отрицательно. Число этих точечных отрицательных зарядов определяет симметрию системы (комплекса). Реальный объем лигандов, а также их геометрическое и электронное строение во внимание не принимаются. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с позиций квантовой механики. Энергия свободного (несвязанного) иона определяется кинетической энергией системы, энергией взаимодействия электрона с ядром, а также энергией межэлектронного и спин-орбитального взаимодействия¹. При помещении иона в кристаллическое поле той или иной геометрии, которая зависит от симметрии системы в целом, на энергию системы дополнительно влияет потенциал V кристаллического поля. В теории кристаллического поля чаще рассматривают поля октаэдрической и тетраэдрической симметрии.

В поле сферической симметрии все орбитали d -подуровня свободных ионов переходных металлов вырождены (имеют одинаковую энергию). В электростатическом поле более низкой симметрии d -орбитали неэквивалентны по энергии (происходит расщепление подуровней, т. е. частичное снятие вырождения энергии). Расщепление подуровней в поле октаэдрической симметрии показано на рис. 11.10. Атомные d_γ -орбитали ($d_{x^2-y^2}$ и d_z^2) симметрии e_g ближе всего подходят к орбиталам лигандов и подвер-

¹ Наличие спина электрона приводит к появлению магнитного диполя частицы. Другой магнитный диполь возникает вследствие движения электрона. Взаимодействие между этими диполями называют спин-орбитальным взаимодействием.

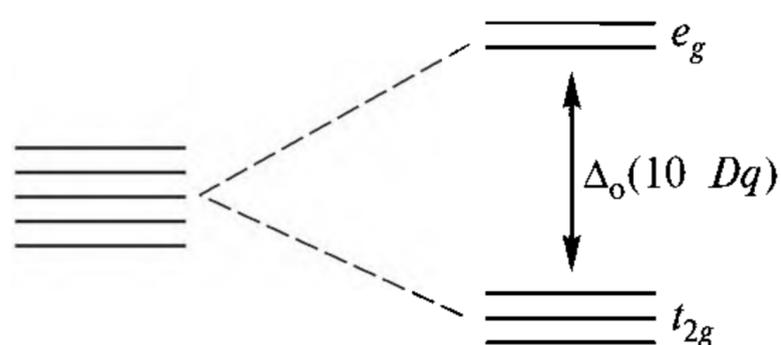


Рис. 11.10. Расщепление d -подуровня в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Наиболее сильному воздействию их электростатического поля подвергаются наиболее сильному воздействию их электростатического поля. Возникновение сил отталкивания приводит к увеличению энергии e_g -орбиталей (они дестабилизируются). Три другие d -АО (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) симметрии t_{2g} , называемые d_g , располагаются между орбиталями лигандов, поэтому их энергия понижается (орбитали стабилизируются).

Разность энергий e_g - и t_{2g} -состояний часто обозначают¹ как $10Dq$. Dq — это радиальный интеграл, который зависит от эффективного заряда и порядкового номера центрального иона M^{n+} , а также от расстояния металл—лиганд. В спектроскопии неорганических соединений величину Dq обычно называют **основным параметром расщепления** электронных конфигураций.

Характер расщепления определяется симметрией кристаллического поля и числом d -электронов иона переходного металла. Большое значение имеет также тип кристаллического поля, который зависит от природы лигандов. Чем сильнее поле лигандов, тем больше энергия расщепления. Обычно рассматривают два крайних случая — **слабое** и **сильное** кристаллические поля.

В **слабом поле** потенциал межэлектронного взаимодействия существенно больше потенциала кристаллического поля и, тем более, потенциала спин-орбитального взаимодействия. Координационные соединения с лигандами, создающими слабые кристаллические поля, называют **высокоспиновыми** (в методе ВС такие соединения называют **спин-свободными (внешнеорбитальными)** или **ионными комплексами**).

В **сильном поле** потенциал V заметно превышает потенциалы межэлектронного и спин-орбитального взаимодействий и поэтому подавляет их. Координационные соединения с лигандами, создающими сильные кристаллические поля, называют **низкоспиновыми** (в методе ВС им соответствуют **спин-связанные (внутриорбитальные)** или **ковалентные комплексы**).

В зависимости от силы поля лигандов заселение орбиталей электронами происходит по-разному. В слабом поле, в соответствии с правилом Хунда, сначала (t_{2g} - и e_g -орбитали) последовательно заселяются одним электроном, и лишь после этого начинается заселение вторыми электронами наиболее низких по энергии t_{2g} -орбиталей (рис. 11.11). В сильном поле прежде всего полностью заселяются t_{2g} -орбитали, а уже потом e_g -орбитали.

¹ Параметр расщепления часто обозначают греческой буквой «дельта», Δ (например, для октаэдрического поля Δ_o); это не всегда удобно, поскольку так обозначают и многие другие энергетические расщепления.

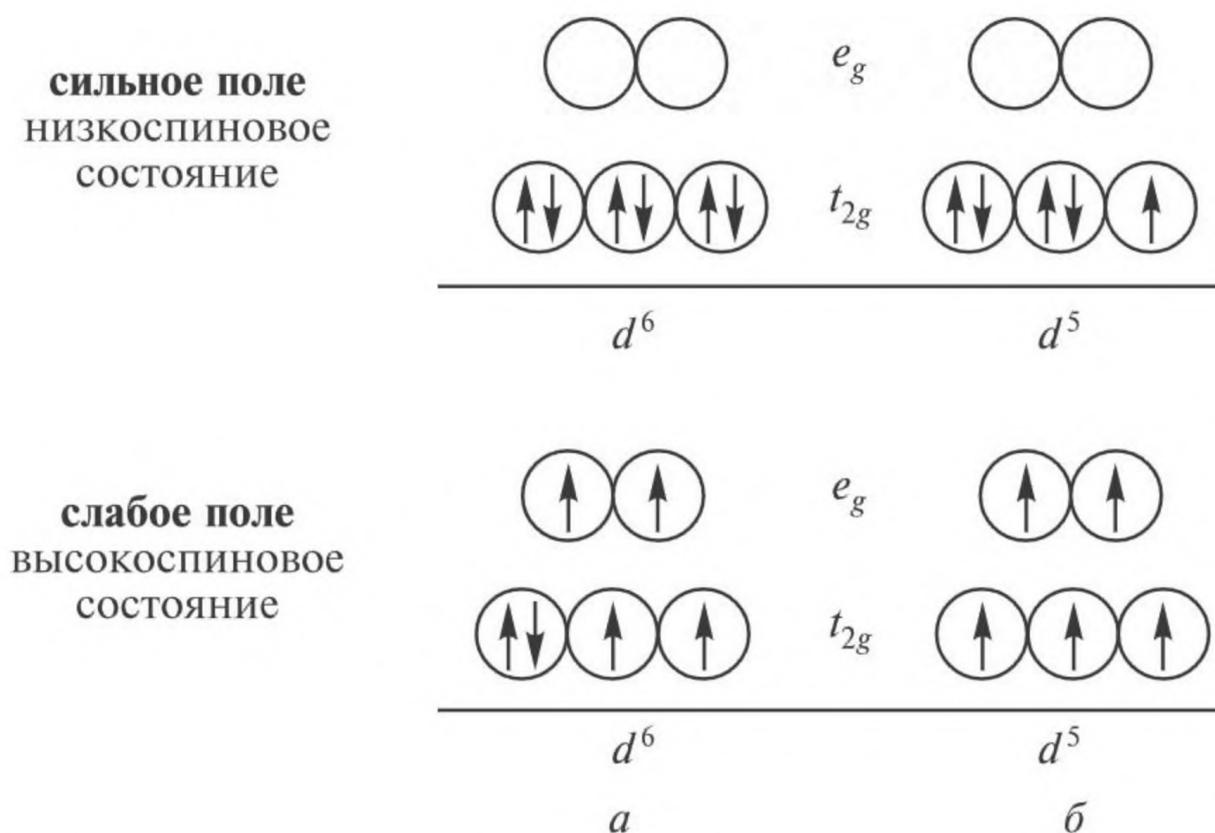


Рис. 11.11. Заселение орбиталей электронами в сильном (а) и слабом (б) тетраэдрических кристаллических полях на примере d^5 - и d^6 -конфигураций

Соответствующие энергетические состояния характеризуют через заселенности t_{2g} - и e_g -орбиталей (например, $t_{2g}^5 e_g^0$).

При e_g-t_{2g} -расщеплении энергия e_g -орбиталей (и их электронов) повышается на $6Dq$, а энергия t_{2g} -орбиталей понижается на $4Dq$. В итоге энергия системы в целом уменьшается; этот энергетический выигрыш называют **энергией стабилизации кристаллическим полем**¹ (ЭСКП, обозначается δ). Величина ЭСКП зависит от числа электронов на e_g - и t_{2g} -орбиталях и во многом определяет главные свойства комплексного соединения.

Для октаэдрического поля ЭСКП (δ) рассчитывается по формуле:

$$\delta = n(4Dq) - m(6Dq)$$

где n — число электронов на t_{2g} -подуровне, m — число электронов на e_g -подуровне. Например, ЭСКП для конфигурации $t_{2g}^3 e_g^0$:

$$\delta = (4Dq) \cdot 3 = 12Dq$$

а для конфигурации $t_{2g}^3 e_g^2$:

$$\delta = (4Dq) \cdot 3 - (6Dq) \cdot 2 = 0$$

В случае сильного поля расчет аналогичен, однако необходимо учитывать иной порядок заполнения орбиталей, например для ЭСКП конфигурации $t_{2g}^5 e_g^0$:

$$\delta = (4Dq) \cdot 5 = 20Dq$$

¹ Иногда эту энергию называют также энергией экстрастабилизации кристаллическим полем.

Таблица 11.2

Значения ЭСКП (Dq) для разных октаэдрических комплексов

Электронная конфигурация	Примеры комплексообразователей	Слабое поле	Сильное поле
d^0	Ca^{2+} , Sc^{3+}	0	0
d^1	Ti^{3+} , U^{4+}	4	4
d^2	Ti^{2+} , V^{3+}	8	8
d^3	V^{2+} , Cr^{3+}	12	12
d^4	Cr^{2+} , Mn^{3+}	6	16
d^5	Mn^{2+} , Fe^{3+} , Os^{3+}	0	20
d^6	Fe^{2+} , Co^{3+} , Ir^{3+}	4	24
d^7	Co^{2+} , Ni^{3+} , Rh^{2+}	8	18
d^8	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+}	12	12
d^9	Cu^{2+} , Ag^{2+}	6	6
d^{10}	Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Ga^{3+}	0	0

Для электронных конфигураций d^0 и d^{10} , а также в случае слабого поля лигандов, для конфигурации d^5 , ЭСКП равна нулю (табл. 11.2).

При точном расчете ЭСКП нужно также учитывать, что для заселения одной и той же орбитали двумя электронами с противоположными спинами необходимо затратить энергию на преодоление отталкивания электронов (табл. 11.3). Эту величину называют энергией спин-спаривания (P).

Таблица 11.3

Энергия спин-спаривания и энергия расщепления для некоторых октаэдрических комплексов d -элементов

Комплексообразователь	Энергия спин-спаривания, кДж/моль	Энергия расщепления полем лигандов, кДж/моль			
		F^-	H_2O	NH_3	CN^-
$\text{Cr}^{4+} (3d^2)$	—	246,0	—	—	—
$\text{Cr}^{3+} (3d^3)$	—	166,9	194,9	241,2	298,2
$\text{Mn}^{2+} (3d^5)$	304	217,1	209,4	—	306,8
$\text{Fe}^{2+} (3d^6)$	209	—	130,2	—	359,9
$\text{Fe}^{3+} (3d^5)$	357	149,6	156,3	—	390,8
$\text{Co}^{2+} (3d^7)$	304	—	103,2	113,9	—
$\text{Co}^{3+} (3d^6)$	250	146,6	232,5	255,7	359,9
$\text{Rh}^{3+} (4d^6)$	—	—	303,9	381,1	501,7

Порядок заселения d -орбиталей определяет число неспаренных электронов и, следовательно, магнитные свойства комплексных соединений. Для комплексов $3d$ -элементов эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) в магнетонах Бора (μ_B) близок к значению, вычисленному по формуле для «чисто спинового случая» (без учета остальных составляющих):

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)}$$

где n — число неспаренных электронов. Экспериментальные магнитные моменты комплексов $4d$ - и $5d$ -элементов нередко отличаются от значений, рассчитанных по этому уравнению.

При понижении симметрии комплекса происходит дальнейшее расщепление d -подуровней. В частности, при тетрагональном искажении октаэдра (растяжении или сжатии вдоль оси четвертого порядка с образованием тетрагональной бипирамиды) появляются невырожденные (a -, b -) уровни и двукратно вырожденный e -уровень (рис. 11.12). Полное удаление аксиальных лигандов с образованием плоскоквадратного комплекса приводит к тому, что энергия b_{2g} -уровня (d_{xy} -орбиталь) станет выше энергии a_{2g} -уровня (d_{z^2} -орбиталь).

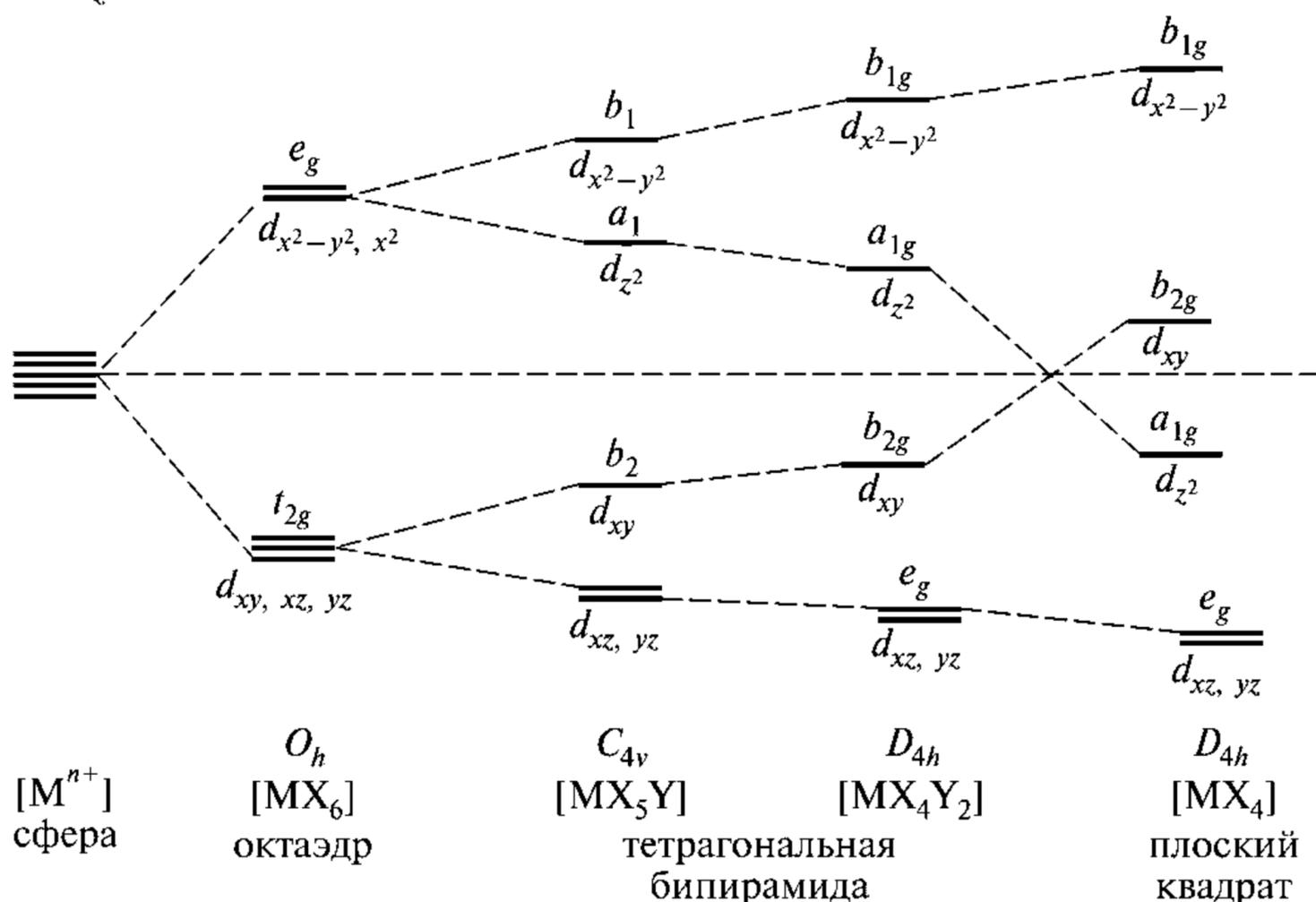


Рис. 11.12. Расщепление d -подуровня комплексообразователя при понижении симметрии октаэдрического кристаллического поля

Искажение правильного координационного полиэдра (например, октаэдра) обычно связывают либо с наличием в этом полиэдре разных лигандов, либо с действием электростатических сил, либо с эффектом Яна¹–Теллера².

¹ ЯН Герман Артур (1907–1979) — английский физик.

² ТЕЛЛЕР Эдвард (1908–2003) — американский физик. Работы по спектроскопии, ядерной и молекулярной физике; руководил работами по созданию американской водородной бомбы.

По Яну–Теллеру, если нижнему по энергии электронному состоянию системы соответствуют два эквивалентных (вырожденных) энергетических уровня, то из-за искажения геометрии комплекса (понижения симметрии) вырождение снимается и как следствие понижается общая энергия системы.

Эффект Яна–Теллера обычно иллюстрируют на примере комплексов меди(II). Катион меди(II) имеет электронную конфигурацию d^9 , при которой (в присутствии шести одинаковых лигандов) двукратно вырожденные орбитали типа e_g содержат три электрона; это обуславливает тетрагональное искажение геометрии комплекса. Для иона Cu(II) не получено соединений с неискаженной шестикординационной геометрией.

Для шестикординационных комплексов с центральными ионами Au^{2+} и Ag^{2+} также наблюдается либо сжатие, либо растяжение октаэдра (вдоль оси симметрии 4-го порядка). Часто образуются псевдооктаэдры с четырьмя короткими (в экваториальной плоскости) и двумя длинными (аксиальными) связями. В предельном случае возможно сильное удлинение аксиальных связей металл–лиганд и образование плоскоквадратных комплексов с КЧ = 4.

Искажение по Яну–Теллеру характерно также для комплексов ионов с электронной конфигурацией d^4 (например, тетрагонально искаженный комплекс $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$).

В тетраэдрических комплексах расщепление энергетических уровней отличается от описанного для октаэдрических комплексов. В этом случае орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} энергетически более выгодны (e -уровень), орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} менее выгодны (t_{2g} -уровень), а переход к антипризме приводит к расщеплению обоих энергетических уровней.

При самой симметричной геометрии комплекса, когда формируется икосаэдр, d -орбитали полностью вырождаются (рис. 11.13).

В тетраэдрическом поле параметр расщепления значительно меньше, чем в октаэдрическом ($\Delta_t = (4/9)\Delta_o$), поэтому низкоспиновые конфигу-

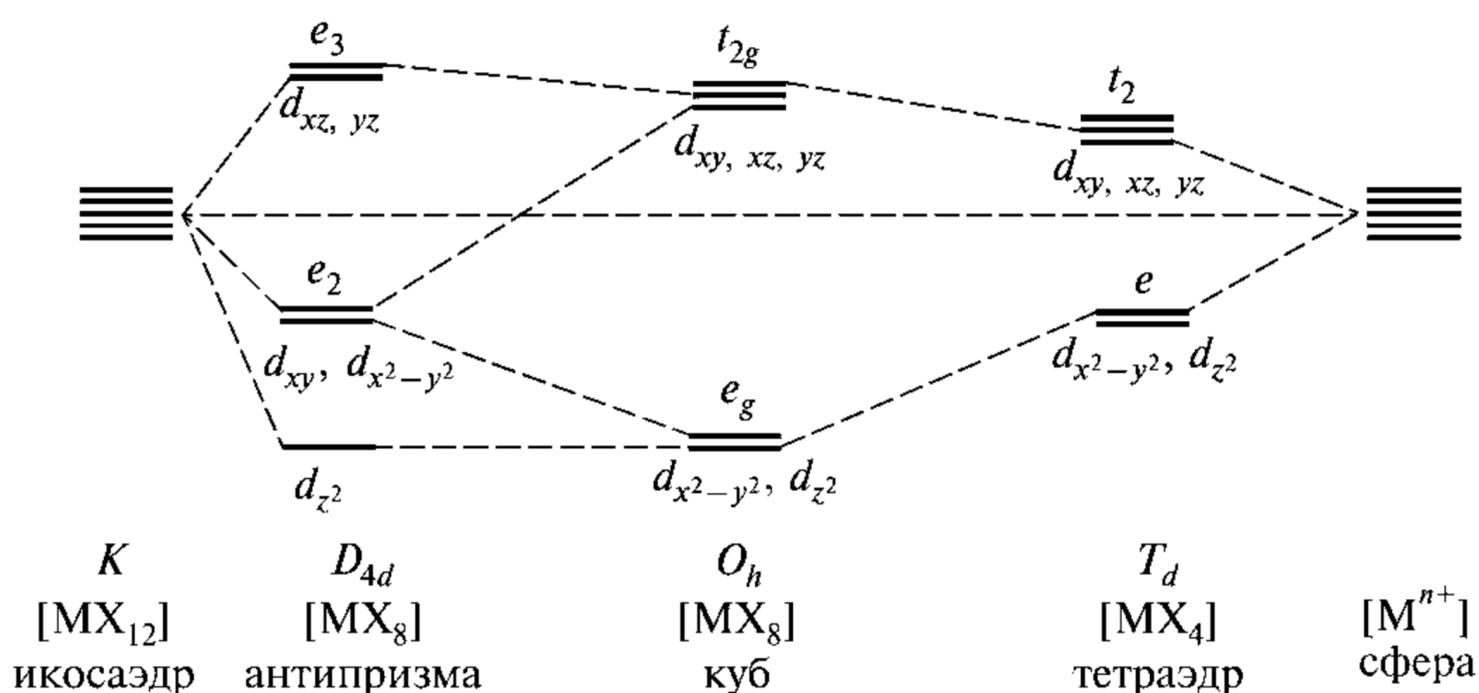


Рис. 11.13. Расщепление d -подуровня в кристаллическом поле тетраэдрической и родственной симметрии

рации в тетраэдрических системах встречаются редко; в кубическом поле $\Delta_c = (8/9)\Delta_o$.

Характер расщепления в различных полях заметно влияет на строение и свойства комплексов (прежде всего, на их устойчивость). Так, в отличие от слабого октаэдрического поля, где в соответствии со значениями ЭСКП наиболее стабильны комплексы металлов с электронными конфигурациями d^3 и d^8 , в слабом тетраэдрическом поле максимальные значения ЭСКП наблюдаются для электронных конфигураций d^2 и d^7 . Это проявляется, в частности, в предпочтительных значениях координационного числа и форме координационного полиэдра комплекса. Например, $\text{Co(II)} (d^7)$ часто образует тетраэдрические комплексы, а $\text{Ni(II)} (d^8)$ к этому не склонен.

В отсутствие ЭСКП (при соответствующих d -конфигурациях комплексообразователей) для комплексов характерны лишь октаэдрические (шесть лигандов) и тетраэдрические (четыре лиганда) полиэдры. Например, в ионах $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ реализуется тетраэдрическая координация.

Параметр расщепления зависит не только от симметрии, но и от природы и степени окисления комплексообразователя и от свойств лиганда.

С возрастанием степени окисления центрального атома параметр расщепления увеличивается, так как лиганды сильнее притягиваются к центральному атому и в большей степени расщепляют d -подуровень. Для большинства d -элементов четвертого периода при изменении степени окисления от M^{2+} до M^{3+} параметр расщепления увеличивается приблизительно в 1,5 раза (табл. 11.4).

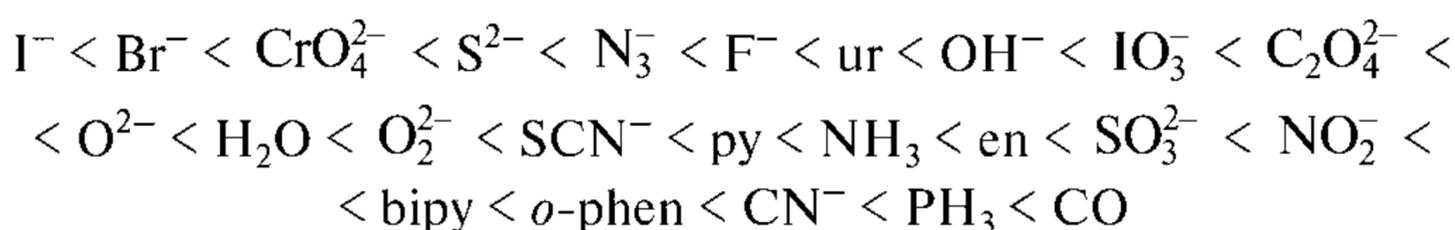
Таблица 11.4

Значения параметра расщепления Δ_o комплексов с центральными ионами M^{2+} и M^{3+}

Комплекс	$\Delta_o, \text{см}^{-1}$	Комплекс	$\Delta_o, \text{см}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	780	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1040
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2100	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1370

Различия в величине параметра расщепления в пределах одного периода невелики; вниз по группе наблюдается его заметное увеличение. Параметр расщепления в комплексах $4d$ -элементов на ~50% выше, чем для $3d$ -элементов, а в комплексах $5d$ -элементов — на ~75%. Поэтому большинство комплексов элементов пятого и шестого периодов низкоспиновые.

По способности увеличивать параметр расщепления лиганды располагают в ряд, получивший название **спектрохимического**:



где *ur* — мочеви́на (карбамид); *py* — пиридин; *en* — этилендиамин; *biru* — α, α' -дипиридил; *o-rhen* — *o*-фенантролин.

В теории кристаллического поля электронное строение лигандов не принимают во внимание, поэтому эта теория не объясняет последовательность изменения свойств лигандов в спектрохимическом ряду, который был составлен по экспериментальным данным. Для определения параметра расщепления обычно используют электронную спектроскопию, спектроскопию электронного парамагнитного резонанса и другие физико-химические методы, с помощью которых можно наблюдать переходы электронов с одних *d*-орбиталей на другие (например, для конфигураций d^1 и d^6 в октаэдрических комплексах с t_{2g} -орбиталей на e_g -орбитали).

Все электронные переходы с энергией, попадающей в видимую область спектра (от ~ 13000 до ~ 24000 см^{-1} , т. е. от ~ 750 до 430 нм, от $1,61$ до $2,97$ эВ, от $37,1$ до $68,5$ ккал/моль, от ~ 155 до ~ 286 кДж/моль), придают веществу определенную окраску. В простых случаях, когда в видимой области спектра наблюдаются только одна-две полосы поглощения, используя теорию КП, можно предсказывать и окраску комплекса, и ее изменение при замещении лигандов.

Например, в спектре $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ переходу $t_{2g} \rightarrow e_g$ отвечает максимум поглощения при $\lambda = 497$ нм. Замена в этом комплексе всех молекул воды на оксалат-ионы (комплекс $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$) вызывает сдвиг полосы поглощения хромофора¹ до $\lambda = 416$ нм, а замена на ацетилацетон (комплекс $[\text{Ti}(\text{acac})_3]$) — $\lambda = 592$ нм. Согласно табл. 11.5, следует ожидать следующую окраску этих комплексов титана: аквакомплекс красный, оксалатный — желтый, ацетилацетонатный — синий. Однако в действительности аквакомплекс титана(III) красно-фиолетовый, потому что кроме основной полосы поглощения в его спектре наблюдается дополнительная полоса при $\lambda = 570$ нм (с примерно такой же интенсивности), которая и вносит в окраску фиолетовый компонент². В спектрах двух других комплексов присутствует только основная полоса, и окраска этих комплексов совпадает с той, которая здесь предсказана.

Комплексы ионов с электронной конфигурацией d^0 или d^{10} (например, Sc^{III} и Zn^{II}), для которых $d-d$ -переходы невозможны, бесцветны, если сами лиганды не окрашены.

С помощью теории КП можно также предсказать распределение ионов в тетраэдрических и октаэдрических полостях плотнейшей упаковки атомов кислорода в сложных оксидах типа шпинелей $\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4$. В «нормальных» шпинелях трехзарядные катионы занимают октаэдрические пустоты,

¹ Хромофор (*от греч.* хрома — цвет и форе — несу) — это молекулярная или ионная группировка, обеспечивающая окраску соединения.

² Некоторые авторы полагают, что появление этой полосы обусловлено электростатическим расщеплением основного электронного состояния.

Таблица 11.5

Окраска вещества и положение максимумов в спектрах поглощения

Окраска вещества	Область поглощения	Длина волны максимума поглощения λ , нм	Окраска вещества	Область поглощения	Длина волны максимума поглощения λ , нм
Бесцветная	УФ	< 430	Фиолетовая	Желтая	560–580
Желтая	Фиолетовая	430–380	Синяя	Оранжевая	580–620
Оранжевая	Синяя	430–490	Зеленая	Красная	620–750
Красная	Зеленая	490–560	Бесцветная	ИК	> 750

а двухзарядные — тетраэдрические. В «обращенных» шпинелях трехзарядные катионы расположены в тетраэдрических и октаэдрических полостях, а двухзарядные — в октаэдрических. Используя значения ЭСКП, можно рассчитать «энергии предпочтения к октаэдрической конфигурации» (ЭПОК), полагая, что ионы O^{2-} в оксидах создают слабое кристаллическое поле. Проиллюстрируем расчет на шпинелях $FeCr_2O_4$ и $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (т. е. Fe_3O_4).

В хромистом железняке $FeCr_2O_4$ ЭСКП для иона $Fe^{2+} (d^6)$ в октаэдрическом поле

$$\delta = 0,4\Delta_o = 0,9\Delta_t$$

а ЭСКП в тетраэдрическом поле

$$\delta = 0,6\Delta_t$$

Для иона Fe^{2+} ЭПОК = $0,3\Delta_t$. Для иона $Cr^{3+} (d^3)$ ЭСКП в октаэдрическом поле

$$\delta = 1,2\Delta_o = \sim 2,7\Delta_t$$

а ЭСКП в тетраэдрическом поле

$$\delta = 0,2\Delta_t$$

ЭПОК $\approx 2,5\Delta_t$. Следовательно, в октаэдрическом окружении выгоднее находится катиону Cr^{3+} , поэтому в $FeCr_2O_4$ структура нормальной шпинели.

В шпинели $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ионы $Fe^{2+} (d^6, \delta = 0,4\Delta_o)$ стабилизируются в октаэдрических полостях сильнее, чем в тетраэдрических, а ионы $Fe^{3+} (d^5, \delta = 0)$ дополнительной стабилизации не имеют. Поскольку ЭПОК для Fe^{2+} больше, чем для Fe^{3+} , шпинель должна быть обращенной; это подтверждается экспериментально.

Вопросы

11.12. Определите число неспаренных электронов центрального иона и, используя теорию КП, предскажите магнитные свойства следующих октаэдрических комплексов: а) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; б) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; в) $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$; г) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$; д) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$; е) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$; ж) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; з) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$; и) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$; к) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]^-$.

11.13. Определите число неспаренных электронов в следующих комплексных ионах: а) $[\text{CoF}_6]^{3-}$; б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; в) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; д) $[\text{CoF}_6]^{3-}$; е) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; ж) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Используя теорию КП, предположите, какие из этих октаэдрических комплексов диамагнитны, а какие парамагнитны.

11.14. Объясните причину диамагнетизма гексацианокобальтат(III)-иона и парамагнетизма гексафторокобальтат(III)-иона.

11.15. Используя теорию КП, объясните природу тетрагонального искажения оксида Mn_3O_4 (структурный тип шпинели).

11.16. Объясните, используя теорию КП плоскоквадратную геометрию комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

11.4.3. Метод молекулярных орбиталей

Две атомные орбитали при взаимодействии создают две молекулярные орбитали — **связывающую** (более низкую по энергии, стабилизированную) и **разрыхляющую**¹ (более высокую по энергии, дестабилизированную). В связи с этим энергетические уровни, которыми оперирует теория КП и которые в рамках этой теории остаются атомными (т. е. **несвязывающими**), достаточно условны и имеют смысл только для соединений с высокой степенью ионности связей. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали учитываются в **теории поля лигандов (ПЛ)**². В отличие от теории КП, в теории ПЛ рассматриваются волновые функции комплексного иона в целом, а не только комплексообразователя, при этом также учитывается межэлектронное отталкивание d^n -конфигураций.

Типичная схема молекулярных орбиталей для октаэдра ML_6 , в котором лиганды связаны с комплексообразователем только σ -связями, представлена на рис. 11.14: слева и справа от центра показаны энергетические уровни центрального атома (или иона) и группы лигандов, а в центре — уровни комплекса, получающиеся при их комбинировании. При взаимодействии шести орбиталей лигандов с двумя d -орбиталями ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}),

¹ В русскоязычной литературе разрыхляющую орбиталь иногда называют *антисвязывающей* (англ. antibonding).

² Теории КП и ПЛ часто объединяют в одну теорию.

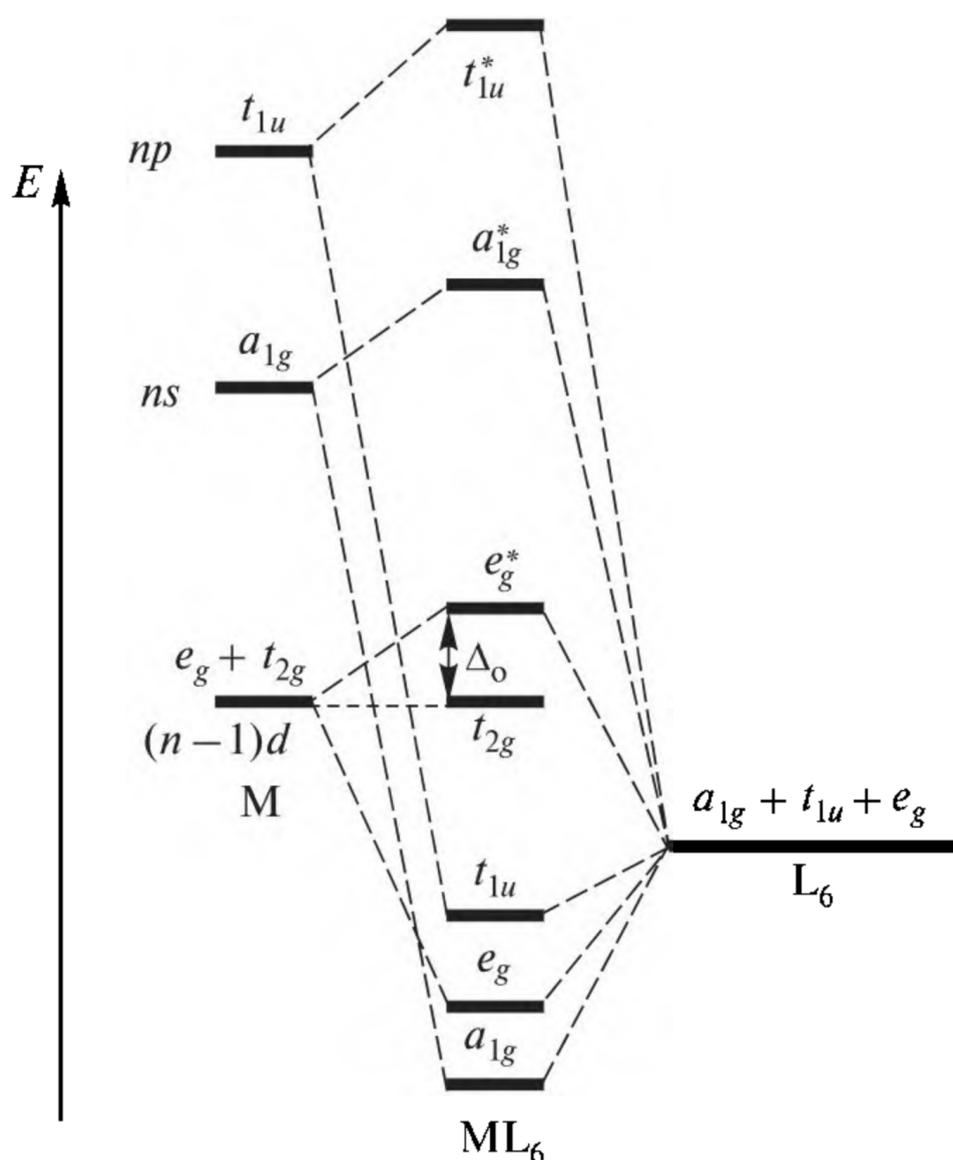


Рис. 11.14. Схема МО для октаэдра $[ML_6]$, в котором лиганды связаны с центральным атомом только σ -связями

одной s - и тремя p -орбиталями центрального атома образуются шесть связывающих σ -МО и шесть разрыхляющих σ^* -МО. Оставшиеся три d -орбитали (d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}) несвязывающие. Разность энергий несвязывающих молекулярных орбиталей $\pi(t_{2g})$ и разрыхляющих молекулярных орбиталей $\sigma_d^*(e_g)$ соответствует параметру $10Dq(\Delta_o)$ в теории КП. Один из примеров такого комплекса ML_6 — катион гексаамминкобальта(III) (рис. 11.15); при заселении его молекулярных орбиталей 12 электронов находятся на связывающих σ_s -, σ_p - и σ_d -МО, шесть — на несвязывающих $\pi(t_{2g})$ -МО. Выводы о магнитных свойствах и окраске комплекса, которые можно сделать на основании приведенной схемы МО, в целом совпадают с выводами теории ПЛ.

Несвязывающие t_{2g} -орбитали могут участвовать в π -взаимодействии с соответствующими орбиталями лиганда. Если комплекс содержит лиганды слабого поля (например, галогенид-ионы), энергия t_{2g} -орбиталей которых ниже энергии молекулярных t_{2g} -орбиталей, величина $10Dq(\Delta_o)$ уменьшается (рис. 11.16, а). В случае лигандов сильного поля (например, CO, NO, CN^-), t_{2g} -орбитали которых расположены по энергии выше t_{2g} -орбиталей комплекса, величина $10Dq(\Delta_o)$ увеличивается (рис. 11.16, б). В таких комплексах происходит перенос электронной плотности не только в прямом направлении (от лиганда к центральному атому), но и в обратном — от центрального атома к лиганду. Это дополнительное взаимодействие называют **дативной π -связью**.

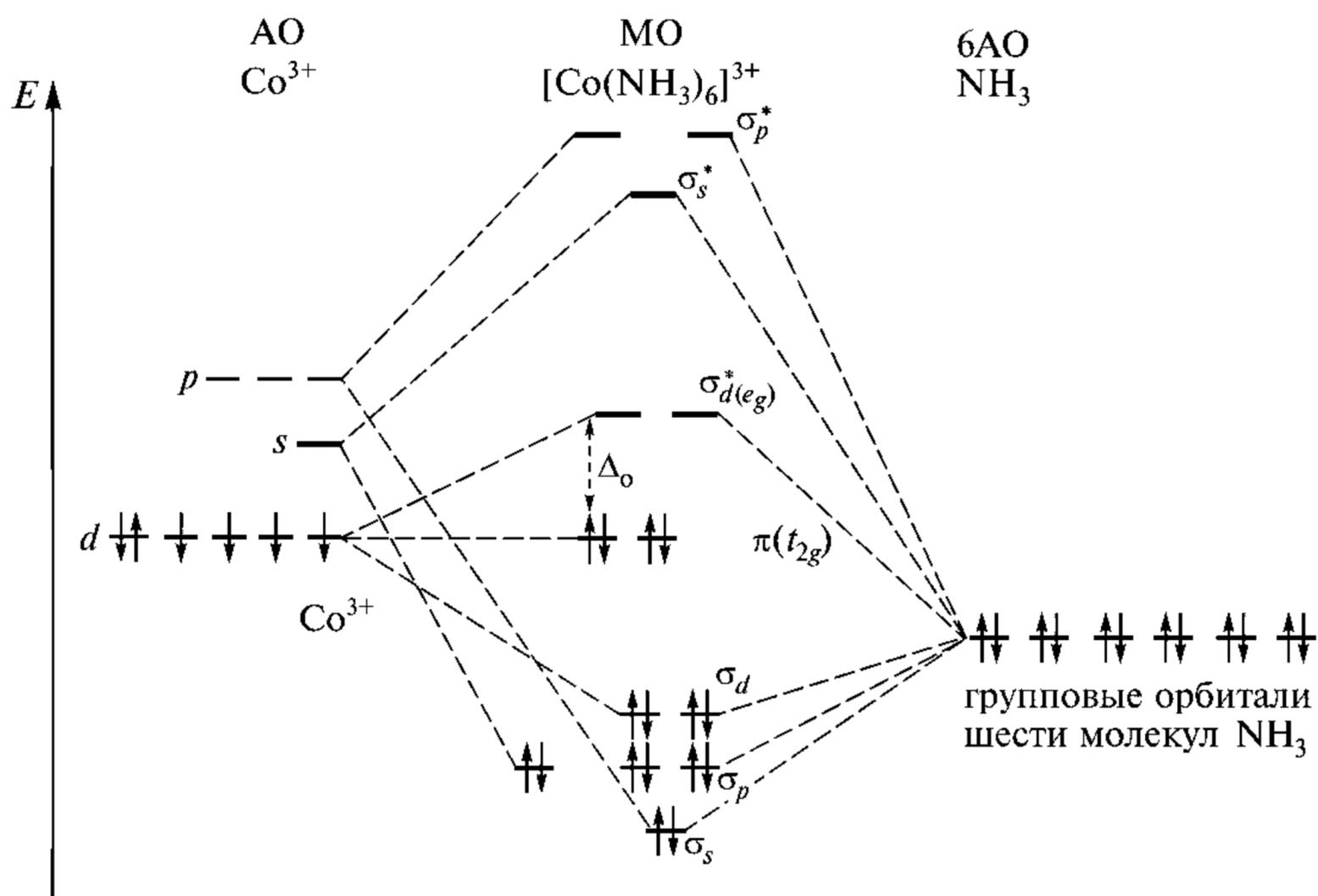


Рис. 11.15. Схема МО для катиона гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

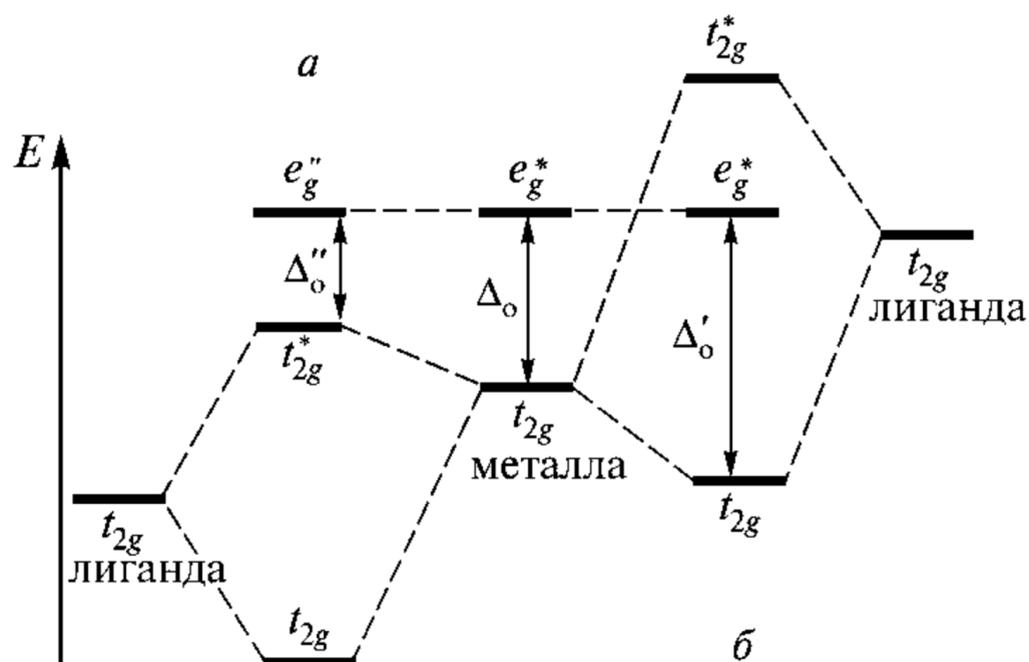


Рис. 11.16. Зависимость параметра $10Dq$ от энергии π -орбиталей лиганда:
 а — энергия орбиталей лиганда ниже, чем у t_{2g} -орбиталей металла;
 б — энергия орбиталей лиганда выше, чем у t_{2g} -орбиталей металла

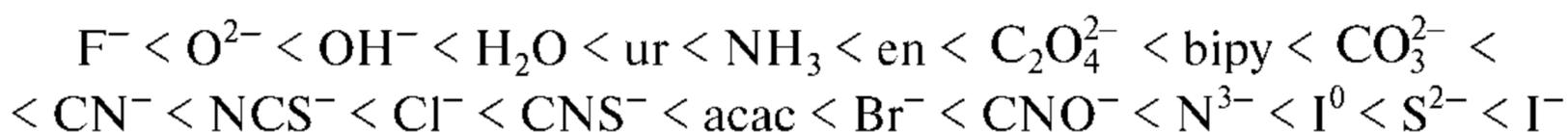
Основные эмпирические параметры, которыми оперирует теория ПЛ, — параметр расщепления Dq и параметры Рака¹, характеризующие межэлектронное отталкивание. Все эти параметры закономерно изменяются при варьировании природы центрального иона или лигандов; их абсолютные и относительные числовые значения хорошо описывают химию классических комплексных соединений.

При рассмотрении комплексов с позиций теории ПЛ большое значение имеет ковалентный вклад в связь металл—лиганд. При переходе от теории КП к теории ПЛ важное значение имеет параметр Полинга α , который характеризует степень смешения орбиталей металла и лиганда. Если элек-

¹ РАКА Джулио (1909–1965) — итальяно-израильский физик и математик.

трон поровну принадлежит орбиталям обоих атомов связи (чисто ковалентный случай, когда электронная пара располагается строго посередине между атомами на линии связи), $\alpha = \pm\sqrt{1/2}$. Другой крайний случай — чисто ионный, при котором взаимодействуют «точечные» заряды (именно его описывает теория КП); при этом $\alpha = 1$. На практике оба этих крайних варианта встречаются редко.

Степень ионности (ковалентности) можно оценить по так называемому «нефелоксетическому эффекту» — увеличению объема d -орбиталей комплексообразователя из-за их экранирования неподеленными электронными парами лигандов. При этом межэлектронное отталкивание в комплексах оказываются меньшим, чем в соответствующих изолированных ионах металла. Усиление «нефелоксетизма» приблизительно соответствует возрастанию ковалентности связи лиганд—металл; наименьший нефелоксетический эффект оказывает лиганд F^- ; значительный нефелоксетический эффект у Br^- и CN^- . Нефелоксетический эффект можно качественно характеризовать следующим рядом лигандов:



Количественно его определяют из соотношения:

$$\beta = V_{\text{комплекс}} / V_{\text{ион}}$$

где β — величина нефелоксетического эффекта, $V_{\text{комплекс}}$ — параметр Рака для комплекса, а $V_{\text{ион}}$ — для несвязанного иона. Параметр Рака $V_{\text{комплекс}}$ зависит от природы лигандов, основной фактор — ионный радиус лиганда. Чем больше ионный радиус, тем больше степень радиального смещения d -электронной плотности и тем меньше межэлектронное отталкивание (а значит, больше величина параметра V).

Теория ПЛ позволяет объяснить закономерности расположения лигандов в спектрохимическом ряду: лиганды располагаются в порядке уменьшения их σ - и π -основности, т. е. в конце ряда находятся лиганды, которые проявляют в основном π -акцепторные свойства.

Следует отметить, что теорию ПЛ (наряду с теорией КП) можно использовать для разных целей:

- предсказывать окраску и энергию электронных переходов (т. е. вид электронных спектров поглощения) неизвестных соединений, сравнивать устойчивость комплексов в растворах
- при интерпретации соответствующих электронных спектров поглощения предсказывать тип окружения (и КЧ) иона металла
- определять возможное число неспаренных электронов и магнитные свойства комплексов
- предсказывать некоторые структурные свойства кристаллических веществ, например взаимное расположение катионов в шпинелях
- детально изучать природу связи металл—лиганд.

Вопросы

11.17. Частицы $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — высокоспиновый и низкоспиновый комплексы соответственно. Составьте энергетическую диаграмму образования связей в этих комплексах и опишите их магнитные свойства.

11.18. Параметр расщепления в поле лигандов $10Dq$, определенный из спектроскопических данных, для некоторых комплексов переходных металлов имеет следующие значения:

Комплекс	$10Dq$ (Δ), см^{-1}	Комплекс	$10Dq$ (Δ), см^{-1}
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2900	$[\text{MnCl}_6]^{4-}$	7500
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3700	$[\text{MnF}_6]^{4-}$	8400
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2800	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500
$[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$	8800	$[\text{NiBr}_6]^{4-}$	7000
$[\text{NiCl}_6]^{4-}$	7200	$[\text{NiF}_6]^{4-}$	7300
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10800

а) расположите лиганды в порядке возрастания способности к расщеплению d -подуровней;

б) учитывая, что для комплексов $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ энергия спаривания электронов составляет $\sim 20\,000\ \text{см}^{-1}$, определите, какие из перечисленных комплексов относятся к высокоспиновым.

11.19. Укажите возможную причину того, что магнитный момент иона $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ почти в 2 раза меньше магнитного момента иона $[\text{MnF}_6]^{3-}$.

11.4.4. Теория кислот и оснований Льюиса

Согласно теории кислот и оснований Льюиса, процесс комплексообразования можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие с образованием связи между ионом металла и лигандом по донорно-акцепторному механизму (рис. 11.17).

Первая классификация кислот Льюиса на основании их «жесткости» была предложена Чаттом¹ и сотр. Они разделили ионы металлов на два класса. Катионы класса *a* образуют наиболее устойчивые комплексы с атомами первого периода каждой группы Периодической системы, а катионы класса *b* — с атомами второго или последующих периодов каждой группы. Наиболее типичный ион класса *a* — протон (катион H^+). Пирсон назвал кислоты класса *a* «жесткими» кислотами, а кислоты класса *b* — «мягкими» кислотами (табл. 11.6). Концепцию Пирсона часто сокращенно называют **ЖМКО**.

¹ ЧАТТ Джозеф (Йозеф) (1914–1994) — английский химик. Работы по каталитической химии и химии комплексных соединений.

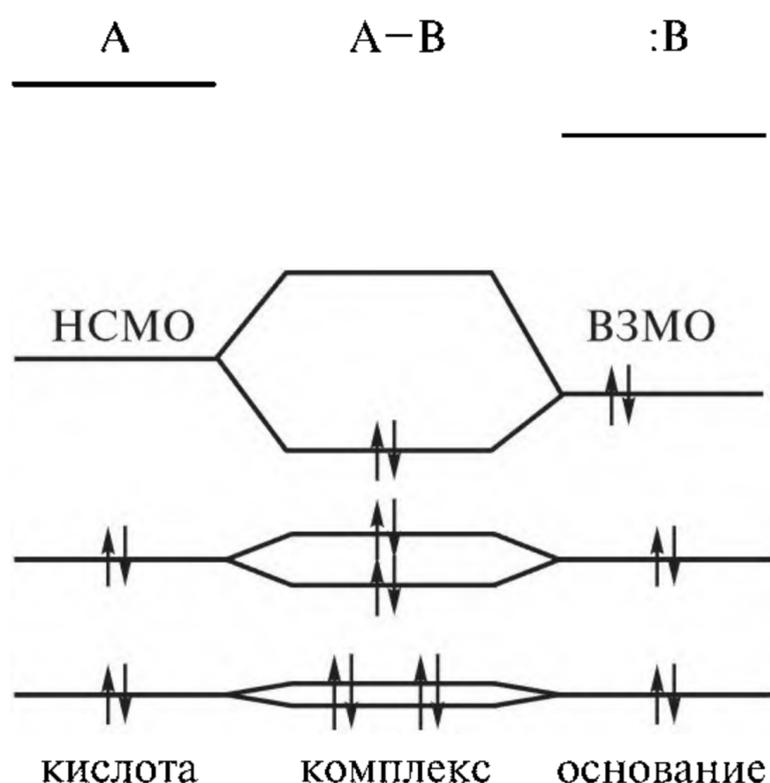


Рис. 11.17. Образование комплекса А—В по реакции кислоты Льюиса А с основанием Льюиса В

«**Жесткие**» кислоты — это акцепторы электронов, которые имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость (последнее характерно для ионов с электронными конфигурациями d^0 и d^{10}). Для «жестких» кислот характерна большая разность энергий граничных орбиталей — **высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО соответственно)**; кроме того, для них типичен малый размер иона и высокая степень окисления.

«**Мягкие**» кислоты — это акцепторы электронов, характеристики которых противоположны характеристикам жестких кислот. Так, для «мягких» кислот типичен большой размер иона, легкая деформируемость электронной оболочки и низкий заряд; электроны на d -орбиталях способны к образованию π -связи в результате перекрывания с вакантными орбиталями соответствующих «мягких» оснований.

«**Жесткие**» основания — это доноры электронов с низкой поляризуемостью и высокой электроотрицательностью, способные отдавать электроны только сильным окислителям; образующиеся ВЗМО имеют низкую энергию.

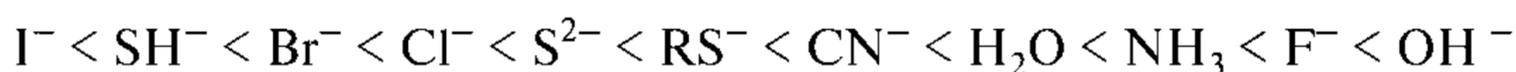
«**Мягкие**» основания — это большие по размеру, склонные к поляризации частицы, донорные атомы которых легко поляризуются.

Таблица 11.6

Примеры «жестких» и «мягких» кислот и оснований

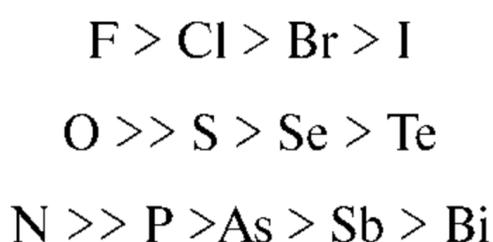
	«Жесткие»	Промежуточные	«Мягкие»
Кислоты	H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $AlCl_3$, $RC^+=O$	Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , R_3C^+	Ag^+ , Hg^{2+} , I_2
Основания	H_2O , OH^- , F^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2	$ArNH_2$, Br^- , C_5H_5N	R_2S , RSH , RS^- , I^- , H^- , C_2H_4 , C_6H_6

Жесткость оснований оценивают по константам равновесия и скоростям кислотно-основных реакций. Расположим основания в порядке увеличения «жесткости»:

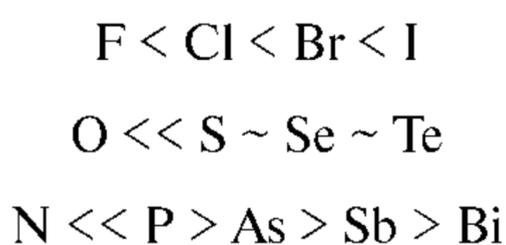


Кислотно-основные взаимодействия подчиняются простому **правилу ЖМКО**: «жесткие» кислоты взаимодействуют предпочтительно с «жесткими» основаниями, а «мягкие» кислоты — с «мягкими» основаниями. Например, «жесткая» кислота Ce^{4+} с «жестким» основанием фторид-ионом образует прочное соединение CeF_4 , а с более «мягким» хлорид-ионом соединение CeCl_4 известно только в водном растворе и в индивидуальном состоянии не выделено. Комплекс Cs_2CeF_6 устойчив вплоть до 600°C , а Cs_2CeCl_6 разлагается уже при $\sim 300^\circ\text{C}$. В то же время «мягкая» кислота Pd^{2+} образует более стабильные соединения с иодид-ионами (PdI_2 , K_2PdI_4), а не с бромид-, хлорид-и, тем более, с фторид-ионами.

Разделение кислот и оснований Льюиса на «жесткие» и «мягкие» не строгое, однако хорошо отражает общие закономерности изменения свойств веществ. Ряд устойчивости комплексов с различными лигандами при идентичных центральных ионах, «жестких» кислотах, удобно представить в виде последовательностей лигандов:



Для комплексов «мягких» кислот:



Правило ЖМКО изначально было основано на эмпирических наблюдениях. В дальнейшем оно получило квантовохимическое обоснование. Предпочтительность связывания «жестких» ионов с «жесткими» и «мягких» — с «мягкими» ионами (лигандами) объясняется тем, что взаимодействие между орбиталями, близкими по энергии, более эффективно, чем между орбиталями, энергии которых сильно различаются. В случае «жестко—жестких» взаимодействий основной вклад в связь металл—лиганд вносят электростатические силы, а для «мягко—мягких» — другие (квантовохимические) электронные взаимодействия; комплексы, образующиеся в первом случае, иногда называют ионными, а во втором — ковалентными.

Таким образом, представления о ЖМКО удобны для качественной оценки относительной прочности координационных соединений, имеющих

один и тот же центральный ион и различные лиганды (а также комплексов с одинаковыми лигандами, но различными центральными ионами).

Вопросы

11.20. Одной из предпосылок для появления теории Льюиса считается работа Чугаева (1915), в которой показано, что при действии щёлочи на комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ выпадает осадок состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$:



Эта реакция похожа на реакцию нейтрализации, в которой аммиак выступает в роли кислоты. Как можно объяснить этот процесс по теории Льюиса?

11.21. Опишите, исходя из представлений Льюиса, взаимодействие трифторида бора и аммиака.

11.5. Изомерия комплексных соединений

11.5.1. Внутрисферная изомерия

Явление **изомерии** — это существование соединений (**изомеров**), одинаковых по составу и молярной массе, но различающихся по строению и свойствам. Для комплексных соединений известно много разновидностей изомерии.

Прежде всего, выделяют **внутрисферную изомерию**, обусловленную различным расположением лигандов во внутренней сфере, и **междусферную**, связанную с различным распределением молекул и ионов между внутренней и внешней сферой.

Один и тот же амбидентатный лиганд может координироваться через разные атомы, образуя **связевые изомеры**, свойства которых заметно различаются. Так, нитрат нитритопентаамминкобальта(II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ имеет розовую окраску, а нитрат нитропентаамминкобальта(II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$ — желто-коричневую.

Геометрическая (пространственная) изомерия связана с различным расположением разных лигандов во внутренней сфере. Для комплексов с линейной, треугольной и тетраэдрической структурой геометрических изомеров не существует. Плоскоквадратные комплексные соединения при наличии двух различных лигандов, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, могут иметь два изомера (рис. 11.18): у **цис-изомера** одинаковые лиганды расположены в соседних вершинах квадрата, а у **транс-изомера** — в противоположных. Именно наличие таких изомеров дало возможность установить чисто химическими методами плоскоквадратную структуру комплексов Pt(II).

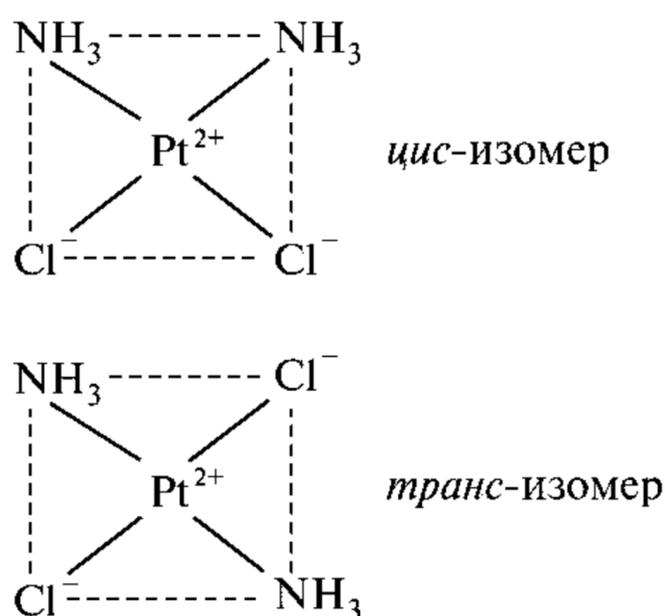


Рис. 11.18. Геометрические изомеры плоскоквадратного комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Октаэдрические комплексы также образуют геометрические изомеры. Появление во внутренней сфере двух лигандов, различных по составу (например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$), приводит к появлению *цис*- и *транс*-изомера (рис. 11.19). При наличии трех одинаковых лигандов одного состава и трех одинаковых лигандов другого состава (например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$) также возможно существование двух изомеров (рис. 11.20). В *гран*-изомере одинаковые лиганды занимают вершины одной и той же грани октаэдра, а у *ос*-изомеров одинаковые лиганды расположены в вершинах экватори-

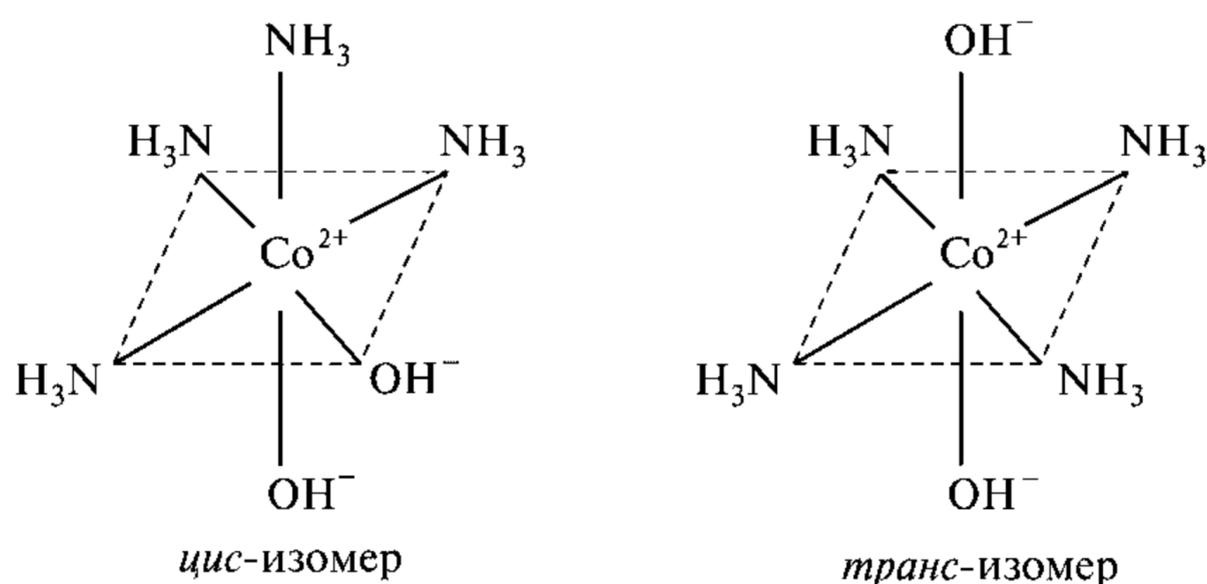


Рис. 11.19. Геометрические изомеры октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$

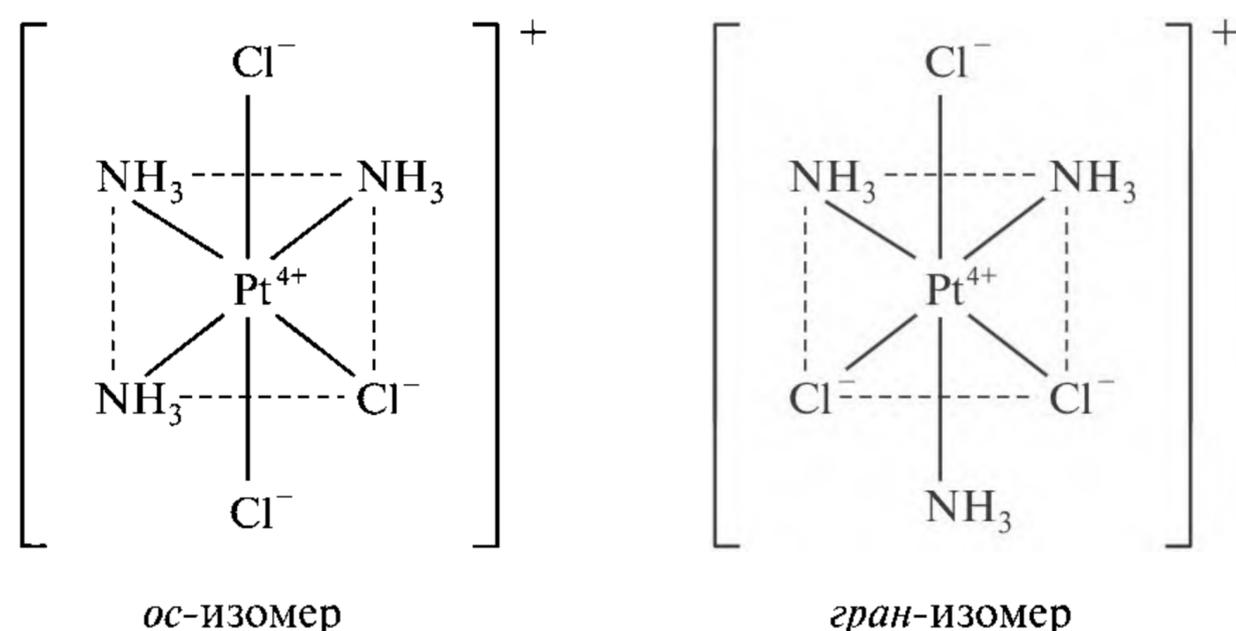


Рис. 11.20. Геометрические изомеры октаэдрического комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$

альной плоскости октаэдра. Разнообразие лигандов во внутренней сфере комплекса увеличивает число геометрических изомеров. Например, у октаэдрического комплекса с шестью различными лигандами может быть 15 геометрических изомеров.

Оптические изомеры (оптические антиподы, или энантиомеры) имеют одинаковое строение внутренних сфер, но не совмещаются в трехмерном пространстве и оказываются зеркальным отображением друг друга. Такой вид изомерии характерен, например, для тетраэдрических комплексов с четырьмя различными лигандами (рис. 11.21). Оптическая изомерия возникает только тогда, когда комплексная частица не имеет внутренней плоскости симметрии. Например, октаэдрические комплексы $[M(en)_3]^{3+}$, где M — Cr(III), Co(III), Rh(III) или Ir(III), en — $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин), существуют в виде двух оптических изомеров (рис. 11.22).

Одно из важных свойств оптических изомеров — способность их растворов вращать плоскость поляризации проходящего светового луча либо влево — в случае L-изомера (*от лат. laevus* — левый), либо вправо — в случае D-изомера (*от лат. dexter* — правый).

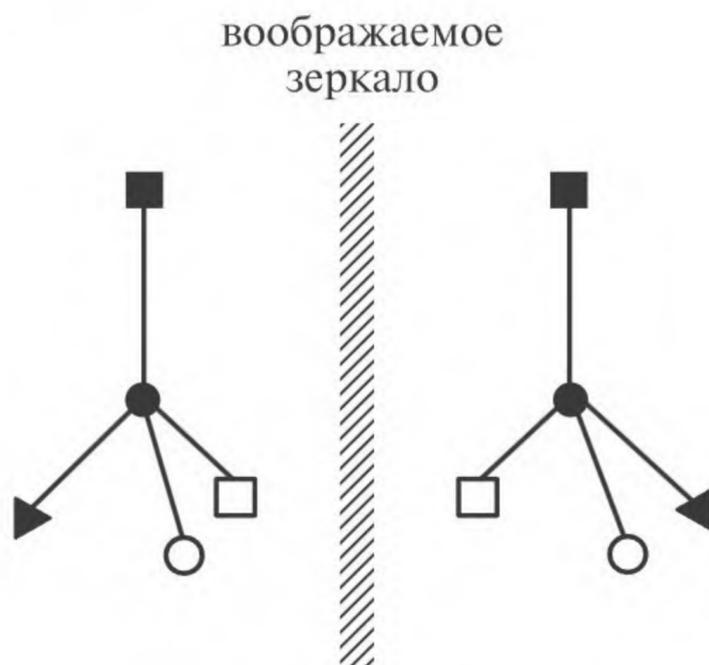


Рис. 11.21. Оптические изомеры тетраэдрических комплексов

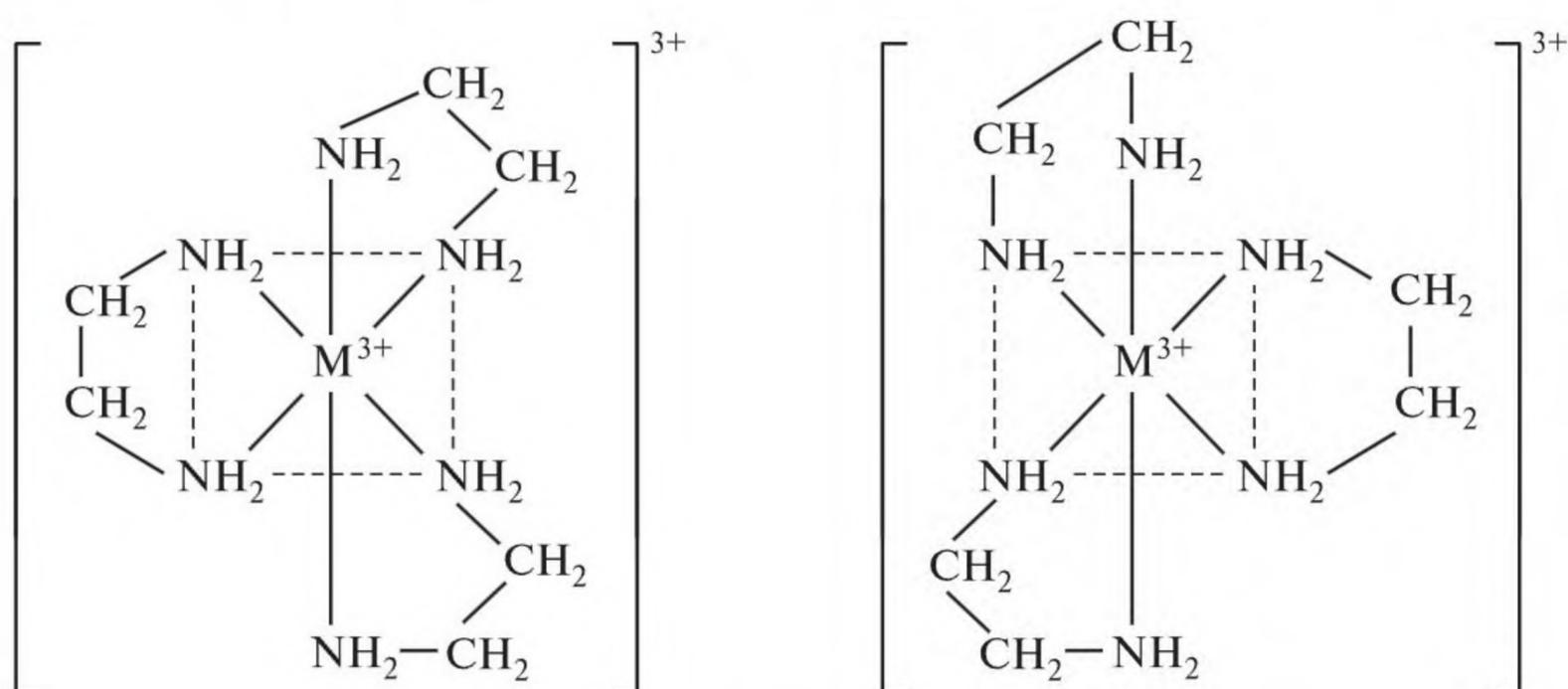


Рис. 11.22. Оптические изомеры октаэдрических комплексов $[M(en)_3]^{3+}$ (M = Cr(III), Co(III), Rh(III) или Ir(III), en = $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин))

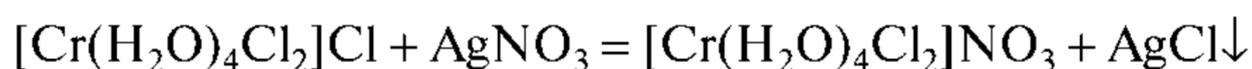
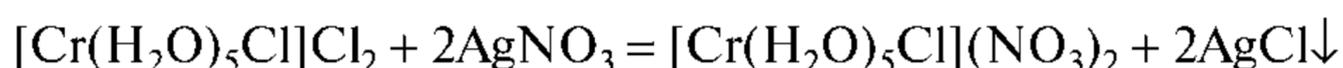
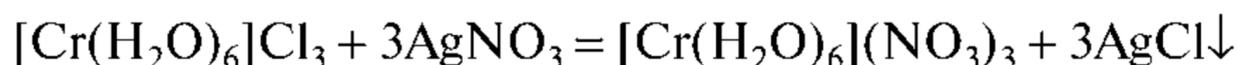
Вопросы

11.22. Сколько изомеров может иметь хлорид нитро(гидроксиламин)-аммин(пиридин)платины(II)?

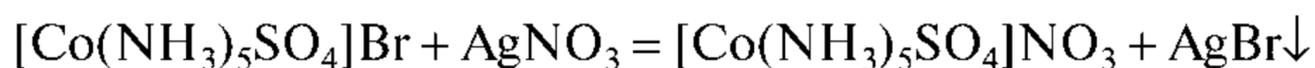
11.23. Темно-зеленый тригидрат триоксалатокобальтата(III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, комплексный анион которого имеет октаэдрическое строение, существует в виде двух оптических изомеров. Изобразите строение этих изомерных комплексных анионов.

11.5.2. Междусферная изомерия

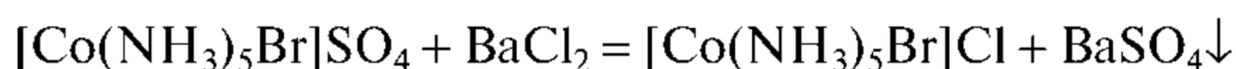
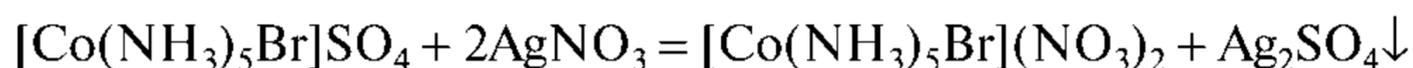
Один из видов междусферной изомерии — гидратная изомерия. Гидратные изомеры различаются распределением молекул воды между внутренней и внешней сферами. Например, существуют три комплексных изомера гидрата хлорида хрома(III): серо-сиреневый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, светло-зеленый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и темно-зеленый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; изомер, содержащий во внутренней сфере три хлорид-иона, пока не получен. В водном растворе происходит необратимая диссоциация внешней сферы, и число внешнесферных ионов можно определить с помощью соответствующих реагентов (как правило, образующих с ионами внешней сферы малорастворимые соединения), например катионы серебра(I) взаимодействуют с хлорид-ионами во внешней сфере с образованием осадка:



Ионная (ионизационная) изомерия связана с различным распределением ионов (лигандов) между внешней и внутренней сферами, например красный $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ и фиолетовый $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$. При диссоциации этих комплексов в водном растворе выделяются различные ионы, которые можно обнаружить с помощью качественных реакций. Так, для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$:



а для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$:



Координационные изомеры обнаружены для комплексов, состоящих из комплексного катиона и комплексного аниона. Они различаются распределением лигандов между двумя координационными сферами комплекса, например фиолетовый $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и желто-коричневый $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$.

Вопросы

11.24. Возможны ли взаимные превращения гидратных изомеров?

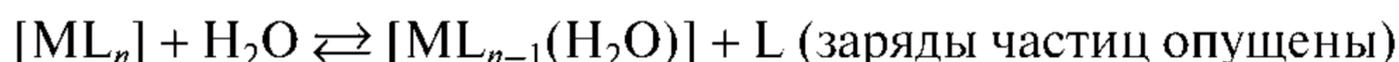
11.25. Как различить изомеры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$?

11.6. Свойства комплексных соединений

11.6.1. Устойчивость комплексных соединений

Термодинамическая устойчивость

Внутренняя сфера комплекса в водном растворе подвергается обратной **акватации** — последовательному замещению лигандов L молекулами воды:



Равновесная концентрация воды постоянна (вода — растворитель), поэтому в выражении для константы равновесия в водном растворе комплексного соединения молекулы воды опускают.

Рассмотрим обратный процесс — образование комплекса $[\text{ML}_2]^+$. Эта реакция включает две стадии:

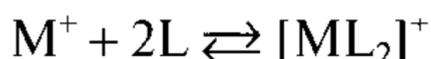


Для каждой стадии запишем выражения констант равновесия, которые называются **ступенчатыми** (при этом формулы комплексных частиц упрощены — в них опущены квадратные скобки, обычно используемые при записи комплексных частиц).

$$K_1 = \frac{[\text{ML}^+]}{[\text{M}^+][\text{L}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2^+]}{[\text{ML}^+][\text{L}]}$$

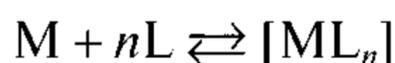
Обе стадии можно записать одним общим уравнением реакции:



с общей (полной) константой образования:

$$\beta_2 = \frac{[\text{ML}_2^+]}{[\text{M}^+][\text{L}]^2} = K_1 \cdot K_2$$

Аналогично, для комплекса $[\text{ML}_n]$, образующегося по реакции



общая константа образования комплекса:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

Ступенчатые константы образования учитывают концентрации комплексных частиц $[\text{ML}_{n-1}]$ на каждой стадии:

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$$

Из приведенных выражений видно, что

$$K_n = \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}$$

$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

Общая константа образования комплекса $[\text{ML}_n]$ (см. приложение на сайте издательства) характеризует его термодинамическую устойчивость, зависящую от энергии связи между центральным атомом и лигандом. Поэтому константы образования комплексов часто называют также **константами устойчивости**. Например, при сравнении комплексных катионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta_2 = 7,0 \cdot 10^{10}$) и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta_2 = 1,1 \cdot 10^7$), видно, что первый комплекс более устойчив.

Ступенчатые константы образования комплексов характеризуют способность комплексообразователя к последовательному присоединению лигандов. Обычно с увеличением числа лигандов во внутренней сфере комплекса эта способность уменьшается (табл. 11.7).

Таблица 11.7

Ступенчатые константы образования комплексов меди(II)

K_n	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{CuBr}_4]^{2-}$
K_1	$1,4 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^5$
K_2	$3,2 \cdot 10^3$	37
K_3	$7,7 \cdot 10^2$	4,5
K_4	$1,2 \cdot 10^2$	2,4

Как видно из таблицы, устойчивость бромоккомплекса меди(II) после присоединения первого лиганда уменьшается гораздо сильнее, чем устойчивость аммиачного комплекса.

Устойчивость комплексов зависит от свойств как лигандов, так и комплексообразователя. При этом нередко встречается закономерное изменение прочности комплекса в соответствии с периодическим законом. Так, например, можно сравнить устойчивость комплексов $[M(NH_3)_6]^{2+}$ элементов семейства железа (групп VIIIБ0—VIIIБ2, или 8—10). Аммиачный комплекс железа в водном растворе не получен; общая константа образования аммиачного комплекса кобальта равна $2,5 \cdot 10^4$, аммиачного комплекса никеля — $2,0 \cdot 10^8$. Таким образом, от железа к никелю устойчивость аммиачных комплексов увеличивается.

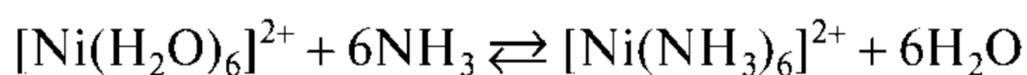
Устойчивость комплексов обычно возрастает с увеличением степени окисления комплексообразователя. Например, повышение степени окисления кобальта от +II до +III приводит к увеличению общей константы образования его аммиачного комплекса от $2,5 \cdot 10^4$ до $1,6 \cdot 10^{35}$.

Большое влияние на прочность комплексов с участием полидентатных лигандов, которые связываются с комплексообразователем в хелатные циклы, оказывает так называемый **хелатный эффект**.

Термодинамика объясняет хелатный эффект прежде всего тем, что при комплексообразовании энтропия системы металл — хелатирующий лиганд возрастает, поскольку ионы металлов вступают в реакцию комплексообразования в гидратированном состоянии, а сама реакция комплексообразования — это по сути процесс вытеснения координированных молекул воды другими лигандами. Для полидентатного и монодентатного лигандов этот процесс протекает по-разному, например:



$$\beta_3 = 1,3 \cdot 10^{19}$$



$$\beta_6 = 2,0 \cdot 10^8$$

В реакции с хелатообразователем en число частиц увеличивается в большей степени, что приводит к увеличению энтропийного вклада ($T\Delta_r S^\circ$) в энергию Гиббса:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln \beta_n$$

и к возрастанию устойчивости комплекса. Если в хелатном комплексе образуется очень прочная связь металл—лиганд, наряду с энтропийным фактором в хелатный эффект вносит вклад также энтальпийный фактор.

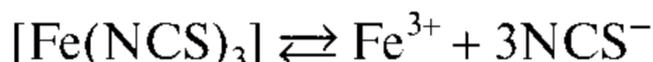
Значения констант образования позволяют отличать комплексы от «простых» солей. В водных растворах комплекс и соль ведут себя

по-разному: соль необратимо диссоциирует на катионы и анионы, а в комплексе происходит обратимое замещение лигандов на молекулы воды.

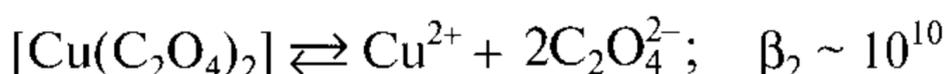
Пусть мы имеем соединение FeCl_3 . Соль это или комплекс? Для FeCl_3 $\beta_3 \approx 6$. Поэтому в разбавленных водных растворах реакция диссоциации FeCl_3 протекает практически необратимо:



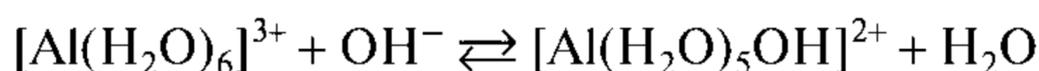
Рассмотрим другое вещество — $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$. Это — комплексное соединение: $\beta_3 \sim 10^5$; диссоциация протекает обратимо.



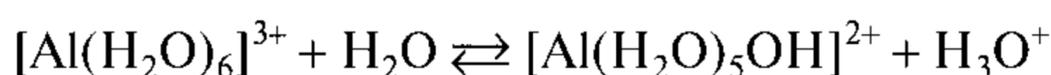
Напомним, что реакция диссоциации комплексного соединения на внутри- и внешнесферные ионы, как и диссоциация солей, протекает необратимо:



Если при образовании или разрушении комплекса происходит изменение кислотности среды, т. е. в растворе появляется избыток ионов H_3O^+ или OH^- , константу комплексообразования можно выразить через соответствующие константы кислотности или основности. Рассмотрим, например, связь между первой ступенчатой константой образования гидроксокомплекса алюминия и константой кислотности соответствующего аквакатиона (в выражениях для констант равновесия внутрисферные молекулы воды опущены).



$$K_1 = \frac{[\text{AlOH}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]}$$



$$K_a = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}^{3+}]}$$

Преобразовав записанные выражения, получаем:

$$K_a = K_1[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_1 K_w$$

$$K_1 = K_a / K_w$$

Вопросы

11.26. Почему этилендиамин легко замещает молекулы аммиака в комплексе никеля(II)?

11.27. Можно ли превратить комплекс аминокобальта(III) в цианокомплекс?

Кинетическая устойчивость

Кинетическая устойчивость комплексов зависит от многих факторов и, как правило, поддается лишь качественной оценке. Обычно с этой целью рассматривают **лабильность / инертность** комплексов, т. е. способность / неспособность комплексного иона быстро замещать свои лиганды на другие ионы или молекулы. Скорости замещения лигандов весьма сильно различаются. Для некоторых комплексных соединений скорости этих реакций велики (по общепринятому критерию, предложенному Таубе¹, скорость реакции считается большой, если при температуре 25 °С и концентрациях реагентов ~0,1 моль/л реакция заканчивается в течение ~1 мин после смешения реагентов). Такие комплексы называют **лабильными**, а все остальные — **инертными**. Различие между этими двумя типами комплексов обычно иллюстрируют, приводя значение скорости обмена лигандами при замещении молекул воды в аквакомплексах различных металлов (рис. 11.23). Многие аквакомплексы металлов имеют время полупревращения ($T_{1/2}$) порядка наносекунд. При замещении молекул воды на молекулы растворителя в аквакомплексе никеля $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ $T_{1/2} \approx 10^{-3}$ с; для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ обмен лигандами реализуется за несколько минут. У комплексов Rh(III), Pt(IV) и ряда других металлов значения $T_{1/2}$ весьма велики (иногда порядка нескольких лет).

Скорость любой реакции, в том числе и реакции с участием комплексных соединений, связана с механизмом ее протекания. Различают три пути обмена лигандами: **диссоциативный**, **ассоциативный** и так называемый «**обменный**» (рис. 11.24).

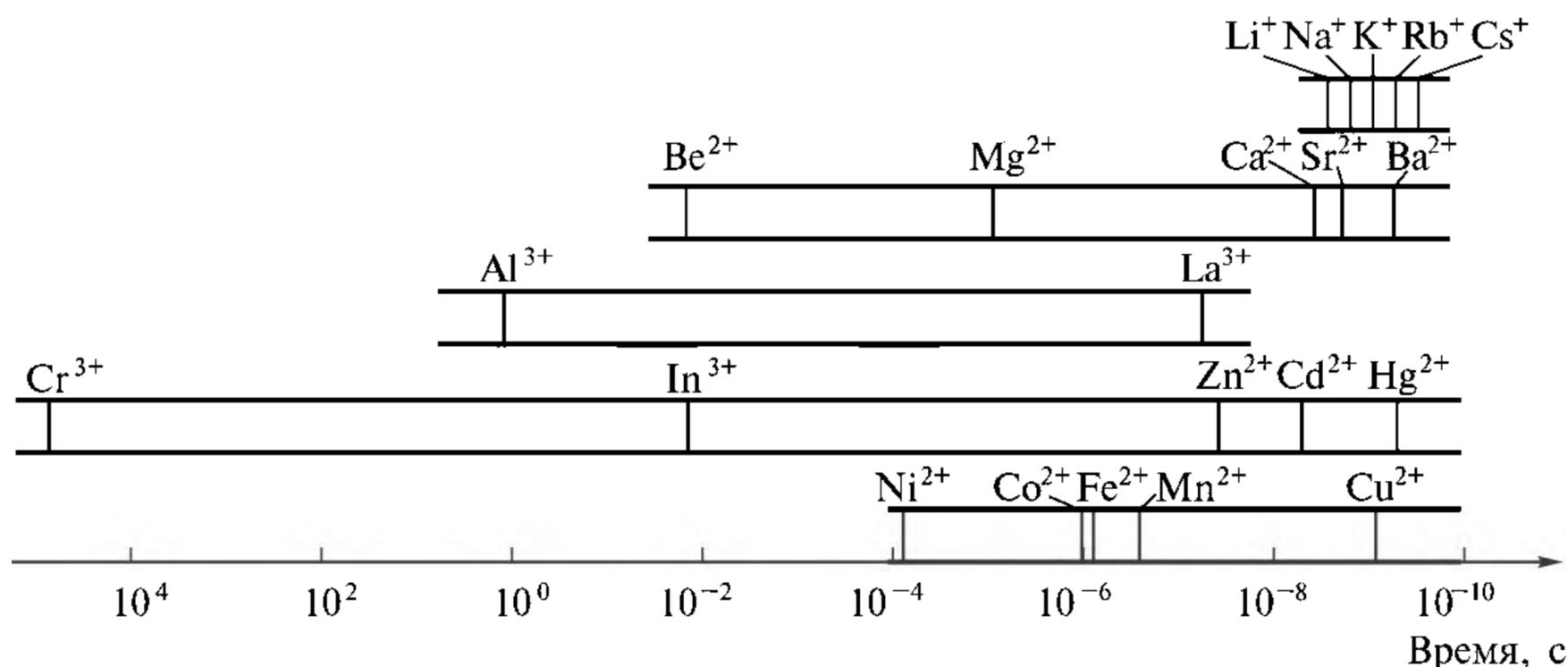


Рис. 11.23. Период полупревращения $T_{1/2}$ для процесса замещения молекул воды в аквакомплексах разных металлов

¹ ТАУБЕ Генри (1915–2005) — американский химик. Исследовал механизм переноса электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Лауреат Нобелевской премии по химии (1983).

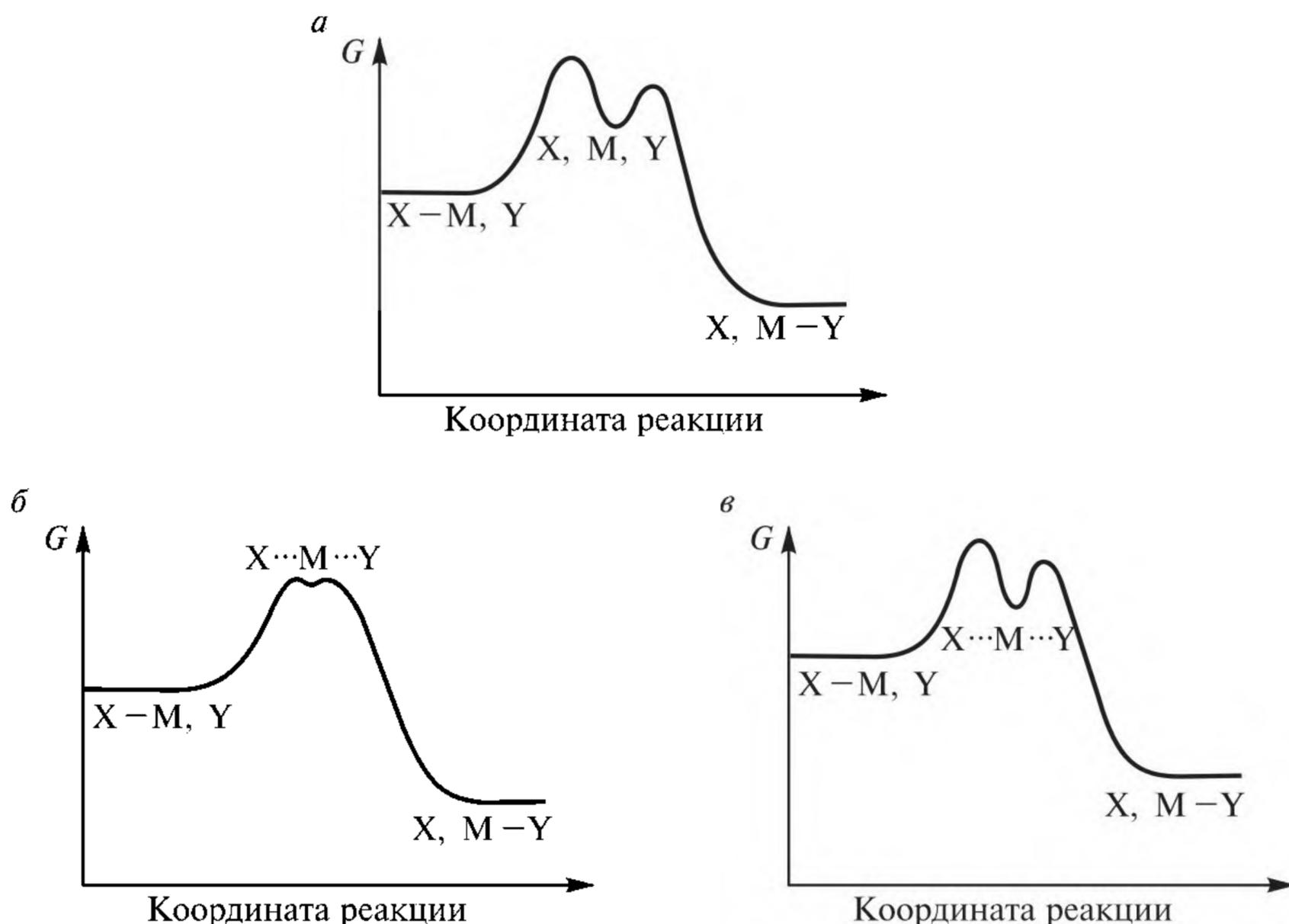


Рис. 11.24. Зависимость энергии Гиббса G от координаты реакции, протекающей по диссоциативному (а), обменному (б) или ассоциативному (в) механизму

Диссоциативный механизм представлен последовательностью реакций, сопровождающихся отщеплением уходящей группы и образованием промежуточного соединения (активированного комплекса), в котором координационное число комплексообразователя меньше, чем в исходном соединении. Классический пример — замещение воды в аквакомплексе никеля(II) азотсодержащим основанием (аммиак, пиридин и т. д.):



Замена аммиака на пиридин изменяет скорость реакции всего на несколько процентов, т. е. скорость образования промежуточного соединения определяется преимущественно скоростью разрыва связи с уходящей группой. Это основная особенность диссоциативного механизма.

При **ассоциативном механизме** образуются промежуточные соединения, в которых КЧ комплексообразователя больше, чем в исходном комплексе. По ассоциативному механизму протекают многие реакции плоскоквадратных комплексов с d^8 -конфигурацией центрального атома (или иона). Пример таких реакций — обмен цианид-ионов в комплексе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (замещение обычных цианид-ионов на ионы, содержащие радиоактивную метку — изотоп ^{14}C), при котором образуется промежуточный пятикоординационный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4(^{14}\text{CN})]^{3-}$, далее превращающийся в $[\text{Ni}(\text{CN})_3(^{14}\text{CN})]^{2-}$.

При **обменном механизме** реакция между двумя комплексами протекает в одну стадию через неустойчивое переходное состояние, в составе которого оба лиганда и оба центральных иона. Обмен лигандами характерен для многих реакций комплексов *d*-металлов. Необходимое условие протекания реакции по обменному механизму — наличие донорных групп у лигандов и свободных орбиталей у центральных ионов (координационная ненасыщенность).

Лабильность и инертность связаны с природой связей в исходных и промежуточных комплексных соединениях. Для лабильных комплексов с центральными ионами, электронная оболочка которых имеет конфигурацию инертного газа (Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ; d^{10} -конфигурация), скорость реакции обмена лигандами определяется скоростью диффузии ионов (зависящей от заряда и радиуса иона). В остальных случаях скорость замещения определяется особенностями электронного строения комплексообразователей и лигандов.

Таубе заметил, что для октаэдрических комплексов лабильность и электронная конфигурация взаимосвязаны: в комплексах металлов, содержащих электроны на трех t_{2g} -орбиталях, лиганды замещаются очень медленно (табл. 11.8). При объяснении этой взаимосвязи Таубе предположил, что в реакции замещения существенную роль играет разность энергий основ-

Таблица 11.8

Лабильность/инертность комплексов с разными центральными ионами

Электронная конфигурация центрального иона ^a	Примеры
<i>Лабильные комплексы</i>	
$d^0 (e_g^0 t_{2g}^0)$	Sc(III), Y(III), PЗЭ(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ce(IV), Th(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI)
$d^1 (e_g^0 t_{2g}^1)$	Ti(III), V(IV), Mo(V), W(V), Re(VI)
$d^2 (e_g^0 t_{2g}^2)$	Ti(II), V(III), Nb(III), Ta(III), W(IV), Re(V), Ru(VI)
<i>Инертные комплексы</i>	
$d^3 (e_g^0 t_{2g}^3)$	V(II), Cr(III), Mo(III), W(III), Mn(IV), Re(IV)
$d^4 (e_g^1 t_{2g}^3\text{-hs}), (e_g^0 t_{2g}^4\text{-ls})$	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{2-}$; $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{2+}$; Re(III), Ru(IV), Os(IV)
$d^5 (e_g^2 t_{2g}^3\text{-hs}), (e_g^0 t_{2g}^5\text{-ls})$	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$; Re(II); $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$; Ru(III); Os(III); Ir(IV)
$d^2 d^2 d^2 (e_g^0 t_{2g}^6\text{-ls})$	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$; Ru(II), Os(II), Co(III) (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$); Rh(III), Ir(III), Pd(IV), Pt(IV)
^a hs — высокоспиновая (от англ. high spin), ls — низкоспиновая (low spin) электронная конфигурация	

Таблица 11.9

Изменение ЭСКП для разных конфигураций d^n
при переходах октаэдр (O_h) \rightarrow квадратная пирамида (D_{4h})

Число электронов n на d -подуровне ком- плексообразователя	Низкоспиновое состояние			Высокоспиновое состояние		
	ЭСКП в окта- эдре, Dq	ЭСКП в квадрат- ной пира- миде, Dq	$\Delta_{\text{ЭСКП}},$ Dq	ЭСКП в окта- эдре, Dq	ЭСКП в квадрат- ной пира- миде, Dq	$\Delta_{\text{ЭСКП}},$ Dq
0	0	0	0	0	0	0
1	4	4,57	-0,57	4	4,57	-0,57
2	8	9,14	-1,14	8	9,14	-1,14
3	12	10	2	12	10	2
4	16	14,57	1,43	6	9,14	-3,14
5	20	19,14	0,86	0	0	0
6	24	20	4	4	4,57	-0,57
7	18	19,14	-1,14	8	9,14	-1,14
8	12	10	2	12	10	2
9	6	9,14	-3,14	6	9,14	-3,14
10	0	0	0	0	0	0

Таблица 11.10

Изменение ЭСКП для разных конфигураций d^n
при переходах октаэдр (O_h) \rightarrow пентагональная пирамида (D_{5h})

Число электронов n на d -подуровне ком- плексообразователя	Низкоспиновое состояние			Высокоспиновое состояние		
	ЭСКП в окта- эдре, Dq	ЭСКП в квадрат- ной пира- миде, Dq	$\Delta_{\text{ЭСКП}},$ Dq	ЭСКП в окта- эдре, Dq	ЭСКП в квадрат- ной пира- миде, Dq	$\Delta_{\text{ЭСКП}},$ Dq
0	0	0	0	0	0	0
1	4	5,28	-1,28	4	5,28	-1,28
2	8	10,56	-2,56	8	10,56	-2,56
3	12	7,74	4,26	12	7,74	4,26
4	16	13,02	2,98	6	4,93	1,07
5	20	18,30	1,70	0	0	0
6	24	15,48	8,52	4	5,28	-1,28
7	18	12,66	5,34	8	10,56	-2,56
8	12	7,74	4,26	12	7,74	4,26
9	6	4,93	1,07	6	4,93	1,07
10	0	0	0	0	0	0

ного и переходного состояний. Примерами могут служить соединения Cr^{3+} (конфигурация d^3), низкоспиновые комплексы Fe^{2+} и Co^{3+} (d^6), а также низкоспиновые комплексы Fe^{3+} (d^5). В инертных комплексах три d -орбитали центрального иона заняты электронами. Для комплексов с КЧ = 6 две d -, одна s - и три p -орбитали центрального иона образуют набор октаэдрических гибридных орбиталей (sp^3d^2 -гибридизация). При этом свободные МО, необходимые для образования дополнительных связей с лигандом, отсутствуют. Это и препятствует формированию переходного состояния. При других электронных конфигурациях препятствий (связанных с заселенностью МО) для образования активированного комплекса не ожидается, так как по крайней мере одна свободная d -орбиталь способна принять электроны седьмого лиганда.

Объяснение лабильности комплексов, основанное на теории поля лигандов, в 50-е гг. прошлого века предложили Оргел¹ и Йоргенсен². Они обнаружили, что различия между энергиями активации, а отсюда и скоростями одноступенчатых реакций комплексных соединений, коррелируют с величинами изменения ЭСКП ($\Delta_{\text{ЭСКП}}$) при любом переходе одного координационного полиэдра в другой. ЭСКП максимальна в случае элементов-комплексообразователей, в которых на трех t_{2g} -орбиталях содержатся электроны, а e_g -орбитали не заселены.

В табл. 11.9 и 11.10 приведены значения $\Delta_{\text{ЭСКП}}$ для двух случаев: переходы «октаэдр → квадратная пирамида» и «октаэдр → пентагональная бипирамида». Оргел и Йоргенсен полагали, что отрицательные значения $\Delta_{\text{ЭСКП}}$ следует принять за нуль, соответствующие комплексы считать весьма реакционноспособными, т. е. лабильными. Таким образом, по современным представлениям, различия в скоростях реакций замещения лигандов обусловлено разной доступностью орбиталей для образования связи с лигандом.

Вопросы

11.28. Существует ли взаимосвязь между устойчивостью комплексов и их инертностью?

11.29. Какие особенности электронной структуры центральных атомов определяют лабильность или инертность образуемых ими комплексов?

11.30. Почему реакции обмена лигандов в октаэдрических комплексах чаще протекают по диссоциативному механизму?

¹ ОРГЕЛ Лесли Елизар (1927–2007) — английский химик.

² ЙОРГЕНСЕН Аксел Кристиан Кликсбулл (1931–2001) — датский физикохимик.

Проблема взаимного влияния лигандов

В 1926 г. советский ученый Черняев¹, обобщив полученные экспериментальные данные о комплексах платины, пришел к выводу, что лиганды можно расположить в ряд по их способности ослаблять связь комплексообразователя с лигандами, находящимися в *транс*-положении, и ввел понятие **транс-влияния**.

Эффект **транс-влияния** — важная часть более общего явления, известного как **взаимное влияние лигандов (ВВЛ)**. Влияние одних лигандов на другие (в *цис*- и *транс*-положениях) заметно во многих комплексах.

Существует, по крайней мере, два типа эффектов взаимного влияния, которые называют эффектами *транс*- и *цис*-влияния. Термин «**транс-влияние**» описывает селективное влияние лиганда на связи, которые находятся к этому лиганду в *транс*-положении. Эффект **цис-влияния**, проявляющийся в селективном влиянии лиганда на связи в *цис*-положении, был зафиксирован позднее *транс*-эффекта и проявляется значительно слабее.

Эффекты взаимного влияния (в первую очередь *транс*-влияние) проявляются термодинамически и кинетически. Поэтому иногда говорят про **термодинамический (структурный) и кинетический транс-эффекты**.

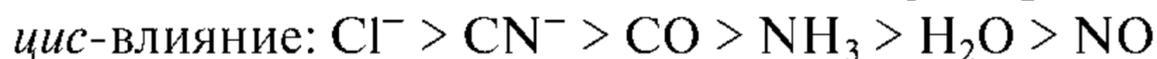
Взаимное влияние лигандов в комплексе (в растворе или в изолированной группе внутри кристалла) проявляется в изменении характеристик связей металл—лиганд при замене одного или нескольких лигандов ($X \rightarrow L$) с сохранением КЧ центрального атома М. Предполагается, что лиганды X образуют связи только с центральным атомом М, а замена $X \rightarrow L$ не изменяет эффективное число электронов атома М, участвующих в σ -связях.

Замена лиганда $X \rightarrow L$ в комплексе $[MX_n]^{k\pm}$ приводит к изменениям характеристик связей М— X_i и свойств лигандов X_i . Давно делаются попытки найти взаимосвязь этих изменений с физико-химическими свойствами лигандов L, в первую очередь со степенью ионности связи М—L, т. е. с донорно-акцепторной способностью лиганда L.

Эффекты взаимного влияния обусловлены тем, что лиганды во внутренней сфере комплекса конкурируют между собой за электронную плотность центрального иона. Механизм этой конкуренции основан на **индуктивном эффекте**. Именно благодаря этому эффекту происходит опосредованное взаимодействие лигандов X и L через атом М. Значимость конкуренции лигандов X и L тем выше, чем прочнее они связаны с М. Этот механизм не действует только в случае ионных связей М—X и М—L. Необходимо отметить зависимость эффектов взаимного влияния от геометрии комплексных соединений — действие индуктивного эффекта зависит от расположения лигандов вокруг центрального иона. Для пло-

¹ ЧЕРНЯЕВ Илья Ильич (1893—1966) — советский химик-неорганик. Основные труды посвящены химии комплексных соединений платины и платиновых металлов, разработке методов их анализа и очистки.

скоквдратных комплексов *транс*- и *цис*-влияние лигандов уменьшается в следующих рядах:

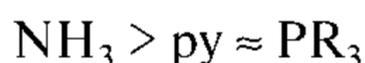


Эффекты взаимного влияния в наибольшей степени изучены для соединений платины. К настоящему времени накоплен обширный материал по межъядерным расстояниям Pt—Cl в плоскоквдратных комплексах Pt(II) (табл. 11.11). Эти данные хорошо иллюстрируют корреляцию между взаимным влиянием лигандов и межъядерными расстояниями в различных комплексах.

Как видно из таблицы, длина связи Pt—Cl определяется прежде всего природой лиганда в *транс*-положении к этой связи. Например, если в *транс*-положении находится хлоридный лиганд, расстояние Pt—Cl $\sim 2,30$ Å, но в *транс*-положении к PR₃ длина связи Pt—Cl увеличивается до $\sim 2,38$ Å. Однако при таком подходе нельзя предложить ряд *транс*-влияния, в котором не учитывался бы тип соединений, механизм удлинения или укорочения связи Pt—Cl и возможное *цис*-влияние. Кроме того, механизм *транс*-влияния зависит от присутствия в соединении σ -донорных и/или π -акцепторных лигандов. На основании приведенных данных можно составить следующий ряд *транс*-влияния лигандов для соединений типа *цис*-PtCl₂L₂:



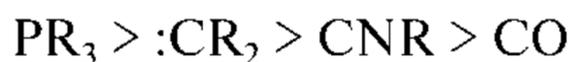
Ряд *цис*-влияния для *транс*-PtCl₂L₂:



Ряд *транс*-влияния лигандов X для *транс*-PtClX(PR₃)₂:



Для соединений типа *цис*-PtCl₂(PR₃)L был получен следующий ряд *транс*-влияния для нейтральных лигандов L:



Последовательность лигандов в двух последних рядах коррелирует с донорной способностью лигандов. Следует отметить, что π -акцептор CO занимает в этом ряду крайнее правое положение. Однако далеко не всегда существует прямая взаимосвязь между донорно-акцепторными свойствами нейтральных лигандов и их способностью к удлинению связи Pt—Cl. Так, для производных PtCl₃L⁻ был установлен ряд *транс*-влияния, в котором ярко выраженный акцептор C₂H₄ расположен между донорами PR₃ и NH₃:



Таблица 11.11

Межъядерные расстояния в комплексах платины(II)

Соединение ^a	Расстояние <i>R</i> (Pt—Cl), Å	L (<i>транс</i> -)	L (<i>цис</i> -)
[PtCl ₄] ²⁻	2,29–2,33	Cl ⁻	2 Cl ⁻
K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)H ₂ O]	2,302	Cl ⁻	Cl ⁻ , C ₂ H ₄
	2,340	C ₂ H ₄	2 Cl ⁻
PtCl ₃ (<i>транс</i> -CH ₃ CH=CHCH ₂ NH ₃)	2,29	Cl ⁻	Cl ⁻ , C=C
	2,339	CH ₃ CH=CHCH ₂ NH ₃	2 Cl ⁻
[PtCl ₃ PEt ₃] ⁻	2,30	Cl ⁻	PEt ₃ , Cl ⁻
	2,382	PEt ₃	2 Cl ⁻
[PtCl ₃ NH ₃] ⁻	2,315	NH ₃	2 Cl ⁻
	2,310	Cl ⁻	NH ₃ , Cl ⁻
<i>цис</i> -PtCl ₂ (PMe ₃) ₂	2,37	PMe ₃	PMe ₃ , Cl ⁻
<i>цис</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂	2,33	NH ₃	NH ₃ , Cl ⁻
<i>цис</i> -PtCl ₂ (CNPh) ₂	2,308	CNPh	CN, Ph, Cl ⁻
<i>цис</i> -PtCl ₂ [S(C ₆ H ₄ Cl) ₂] ₂	2,300	SR ₂	SR ₂ , Cl ⁻
<i>цис</i> -PtCl ₂ py ₂	2,295	py	py, Cl ⁻
<i>транс</i> -PtCl ₂ (NH ₃) ₂	2,32	Cl ⁻	2 NH ₃
<i>транс</i> -PtCl ₂ py ₂	2,308	Cl ⁻	2 py
<i>транс</i> -PtCl ₂ (PEt ₃) ₂	2,294	Cl ⁻	2 PEt ₃
<i>цис</i> -PtCl ₂ (CO)PPh ₃	2,277	CO	Cl ⁻ , PPh ₃
<i>транс</i> -PtCl ₂ [C(PhNCH ₂) ₂]PEt ₃	2,302	Cl ⁻	PEt ₃ , CR ₂
<i>транс</i> -Pt(H)Cl(PEtPh ₂) ₂	2,422	H	2 PR ₃
<i>транс</i> -PtCl(CH ₂ SiMe ₃)(PMe ₂ Ph) ₂	2,415	CH ₂ R	2 PR ₃
<i>транс</i> -PtCl(Si, MePh ₂)(PMe ₂ Ph) ₂	2,45	SiR ₃	2 PR ₃
[<i>транс</i> -Pt(CO)Cl(PEt ₃) ₂] ⁺	2,30	CO	2 PEt ₃
<i>транс</i> -PtCl ₂ (CO)(CH ₃ OC ₅ H ₄ NO)	2,25	Cl ⁻	CO, pyNO
[Pt(асас) ₂ Cl] ⁻	2,276	асас	2 асас
<i>транс</i> -PtCl(C≡CPh)(PPhEt ₂) ₂	2,407	C≡CPh	2 PR ₃

^a Me — метил, Et — этил, Ph — фенил; py — пиридин, асас — ацетилацетон, R — органический радикал.

Необычное поведение акцепторов C_2H_4 и CO объясняют особенностями ориентации π -орбиталей этих молекул относительно рассматриваемой связи $Pt—Cl$. Иначе говоря, на донорно-акцепторную способность влияет тип связывания лигандов.

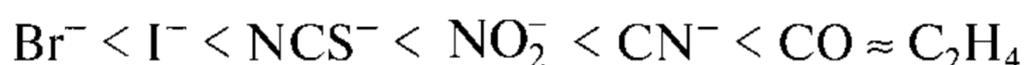
Таким образом, составить универсальный ряд *взаимного влияния лигандов* (ВВЛ) невозможно. Для любой группы соединений можно построить свой ряд ВВЛ, при этом большое значение имеют геометрия комплекса, донорно-акцепторная способность лигандов и природа связи между центральным атомом и лигандом, а также метод исследования.

Для плоскоквадратных комплексов $Pt(II)$ соотношение между структурным и кинетическим *транс*-эффектами во многом зависит от механизма реакции замещения лигандов. Поскольку для этих комплексов характерны ассоциативные механизмы замещения лигандов, считается, что те лиганды, которые вызывают заметный структурный *транс*-эффект, практически не проявляют кинетического.

Для плоскоквадратных комплексов платины установлено влияние на скорость реакции не только входящей или уходящей группы; скорость этой реакции зависит от других, остающихся лигандов, которые в комплексе находятся в *транс*-положении к уходящей группе. Если эти лиганды относятся к сильным σ -донорам или π -акцепторам, они значительно ускоряют процесс замещения. Ряд кинетического *транс*-эффекта для σ -доноров:



и для π -акцепторов:



Эти последовательности приблизительно соответствуют увеличению эффективности перекрывания (σ или π) орбиталей лиганда с $5d$ -орбиталями Pt : чем больше перекрывание орбиталей, тем сильнее проявляется кинетический *транс*-эффект. Это также показывает, что при формулировании выводов о *транс*-эффекте необходимо учитывать много факторов.

Зная зависимость силы кинетического *транс*-эффекта от нуклеофильности входящей группы и лабильности уходящей, можно предсказать строение активированного комплекса. Так, если два *цис*-лиганда слабо влияют на скорость *транс*-замещения, а входящий и уходящий *транс*-лиганды оказывают сходное влияние на скорость реакции, для четырехлигандного исходного комплекса можно предположить существование тригонально-бипирамидального активированного комплекса, где существуют два аксиальных положения (занятых двумя *цис*-лигандами) и три экваториальных, в одно из которых и встраивается входящий лиганд Y . Лиганды π -акцепторного типа могут способствовать нуклеофильной атаке на центральный ион, частично смещая на себя его d -электронную плотность.

Обычно при замещении лигандов в плоскоквадратных комплексах исходная геометрия сохраняется, т. е. из исходного *цис*-комплекса образуется *цис*-продукт, а из *транс*-комплекса — *транс*-продукт. Это может служить подтверждением тригонально-бипирамидального строения соответствующего активированного комплекса.

Стерические (пространственные) затруднения вблизи реакционного центра, связанные с присутствием объемных группировок, могут замедлять ассоциативные реакции, блокируя атаку нуклеофилов. Так, скорость гидролиза комплексов *цис*-[PtL(PEt₃)₂Cl] при 25 °С (рассчитанная по изменению концентрации ионов Cl⁻) зависит от числа метильных групп вблизи донорного атома азота в лиганде (табл. 11.12).

Таблица 11.12

Константы скорости реакции гидролиза комплексов [PtL(PEt₃)₂Cl] (при 25 °С)

Лиганд L	Пиридин	2-Метилпиридин	2,6-Диметилпиридин
Константа скорости реакции гидролиза k , с ⁻¹	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Иначе говоря, увеличение числа CH₃-групп значительно уменьшает скорость гидролиза, препятствуя атаке молекулами H₂O позиций, занимаемых ионами Cl⁻.

Вопросы

11.31. Взаимодействие этилена с плоскоквадратным комплексным ионом [PtNH₃Cl₃]⁻ может привести к образованию двух продуктов: *цис*- и *транс*-[PtNH₃(C₂H₄)Cl₂]. Какой изомер образуется на практике? Каким способом можно получить второй изомер?

11.32. Какие изомеры дихлородиамминплатины образуются при замещении лигандов: Cl⁻ на NH₃ в комплексном анионе [PtCl₄]²⁻ и NH₃ на Cl⁻ в [Pt(NH₃)₄]²⁺?

11.6.2. Реакции с участием комплексных соединений

Обменные реакции

Известно две основные реакции с участием комплексных соединений:

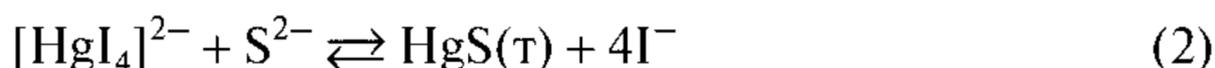
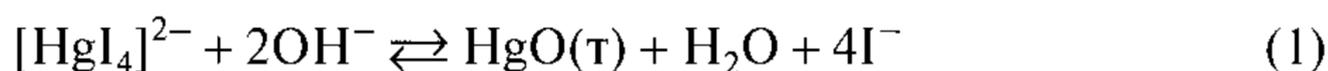
- реакции, затрагивающие координационный центр, т. е. комплексообразователь
- реакции, в ходе которых изменяются только периферийные области комплекса (лиганды).

Возможно, по меньшей мере, два типа реакций с участием координационного центра. При реакциях первого типа изменяются степень окисления

комплексообразователя, второго типа — происходит замена одного комплексообразователя на другой (без изменения состава лигандов, их числа и типа связи лигандов с центральным атомом); в комплексах с жестко структурированными лигандами (фуллерены, краун-эфиры и т. п.) происходят реакции обмена центральными катионами. В периферийной области также возможны два типа реакций: во-первых, электрофильное и нуклеофильное замещение лигандов и, во-вторых, — различные обменные процессы.

При рассмотрении обменных процессов с участием комплексных соединений приходится сталкиваться с сосуществованием в системе несколько равновесий, особенно часто это наблюдается в растворах. Для таких систем полезно вычислить константу равновесия обратимой реакции с участием всех частиц. Например, превращение одних комплексов в другие можно объяснить, сравнивая константы устойчивости, но лучше для этого рассчитать константу равновесия обратимой реакции с участием всех комплексов.

При использовании численных значений констант равновесия можно определить, разрушается ли комплекс осаждением малорастворимого соединения комплексообразователя (и наоборот, можно ли с помощью комплексообразования перевести в раствор малорастворимое вещество). Определим, например, произойдет ли разрушение тетраиодомеркурат(II)-иона под действием гидроксид- или сульфид-ионов.



$$K_{c(1)} = \frac{[\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}][\text{OH}^-]^2}$$

$$K_{c(2)} = \frac{[\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}][\text{S}^{2-}]}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}$$

$$\text{ПР}_1 = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$\text{ПР}_2 = [\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

Подставим эти выражения в выражения для констант равновесия.

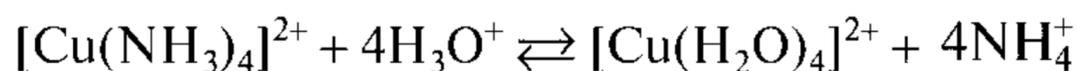
$$K_{c(i)} = \frac{1}{\beta_4 \text{ПР}}$$

$$K_{c(1)} \approx \frac{1}{10^{30} \cdot 10^{-26}} = 10^{-4} \ll 1$$

$$K_{c(2)} = \frac{1}{10^{30} \cdot 10^{-45}} = 10^{15} \gg 1$$

Следовательно, действием щёлочи разрушить иодидный комплекс ртути сложно, а с помощью сульфид-ионов этот комплексный анион легко разрушается с выделением малорастворимого сульфида ртути(II).

Аналогичный расчет можно провести при изменении кислотности среды. Например, определим, произойдет ли разрушение аммиачного комплекса меди(II) при подкислении водного раствора. Рассмотрим равновесие:



$$K_c = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{NH}_4^+]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{H}_3\text{O}^+]^4}$$

Используя выражения для общей константы комплексообразования меди(II) и константы кислотности катиона аммония, получим:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_c = \frac{1}{\beta_4 K_a^4} = \frac{1}{10^{13} (10^{-9})^4} = 10^{23} \gg 1$$

Итак, при подкислении раствора аммиачный комплекс меди разрушится.

Вычисление констант равновесия позволяет предсказать направление реакции даже в более сложных случаях, например при одновременном присутствии комплекса, малорастворимого соединения и протолита. Установим, например, направление (прямое или обратное) реакции:



$$K_c = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

С учетом всех равновесий получим:

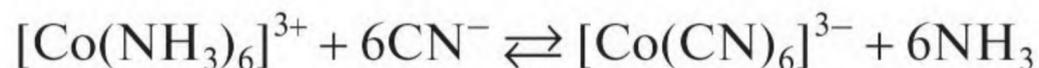
$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^2}$$

$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

$$\text{ПР} = [\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]$$

$$K_c = \beta_2 K_a \text{ПР} \approx 10^{24} \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-10} = 10^{-6} < 1$$

Следовательно, равновесие смещено влево, и в кислой среде реакция идет в обратном направлении.

Вопросы**11.33.** Для реакции

заданы начальные концентрации аммиачного комплекса и аммиака: $c_0([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 0,01$ моль/л, $c_0(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л. Рассчитайте остаточную концентрацию аммиачного комплекса $c_{\text{ост}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})$ после добавления двукратного количества KCN (по сравнению со стехиометрическим), а именно $c_0(\text{CN}^-) = 0,12$ моль/л.

11.34. При какой концентрации гидроксид-иона начнется разрушение комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$ под действием щёлочи (с выделением оксида ртути(II))?

11.35. Найдите концентрацию сульфид-иона, при которой начинается осаждение сульфида ртути(II) из раствора $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

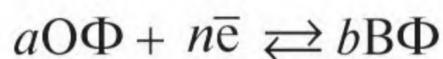
11.36. Определите pH, при котором концентрация аммиачного комплекса меди(II) при добавлении кислоты уменьшится вдвое; начальные концентрации:

$$c_0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 0,01 \text{ моль/л}, \quad c_0(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$$

11.37. Рассчитайте растворимость цианида меди(I) в 1 М растворе HCN.

Окислительно-восстановительные реакции

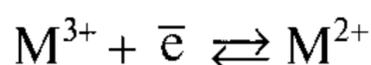
Уравнение Нернста связывает окислительно-восстановительный потенциал системы с активностями веществ, участвующих в электрохимическом процессе, и со стандартными электродными потенциалами окислительно-восстановительных пар. Образование комплексных частиц приводит к изменению соответствующих стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Влияние на величину потенциала оказывают любые реакции, в которых участвуют окисленная и восстановленная формы (ОФ и ВФ соответственно). Например, для полуреакции



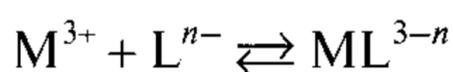
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{(\text{ОФ})^a}{(\text{ВФ})^b}$$

концентрации окисленной и/или восстановленной форм в присутствии лигандов зависят от констант устойчивости комплексов, и добавление лигандов в окислительно-восстановительную систему, компоненты которой могут образовывать с этими лигандами достаточно устойчивые комплексы, заметно влияет на окислительно-восстановительные свойства системы в целом.

Рассмотрим изменение потенциала пары M^{3+}/M^{2+} в присутствии лиганда, который образует устойчивый комплекс с M^{3+} , но не образует комплексов с M^{2+} . В этом случае наряду с окислительно-восстановительным равновесием



наблюдается также равновесие, которое характеризуется общей константой устойчивости комплекса $[ML^{3-n}]$.



$$\beta_1 = \frac{[ML^{3-n}]}{[M^{3+}][L^{n-}]}$$

Для окислительно-восстановительного потенциала пары ML^{3-n}/M^{2+} :

$$\varphi^\circ(ML^{3-n}/M^{2+}) = \varphi^\circ(M^{3+}/M^{2+}) - 0,0591 \lg \beta_1$$

Следовательно, в присутствии лиганда L окислительные свойства катионов M^{3+} ослабевают, а восстановительные свойства M^{2+} усиливаются. Таким образом, если при добавлении лиганда к окислительно-восстановительной системе в реакцию комплексообразования вступает только окислитель, потенциал системы уменьшается (уменьшается сила окислителя соответствующей сопряженной пары и увеличивается сила восстановителя). Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала тем заметнее, чем более устойчивый комплекс образует с окислителем лиганд, добавляемый в эту систему. Введение в окислительно-восстановительную систему избытка лиганда вызывает дополнительное уменьшение ее потенциала.

На практике изменение окислительно-восстановительного потенциала используют для перевода в раствор малоактивных металлов. Так, для пары Cu^{2+}/Cu стандартный потенциал $+0,34$ В, поэтому медь не реагирует ни с водой, ни с катионом оксония. Однако для пары $[Cu(CN)_2]^-/Cu$ стандартный потенциал $-0,34$ В. Поэтому в водном растворе, содержащем цианид-ионы, протекает реакция растворения меди с выделением водорода:



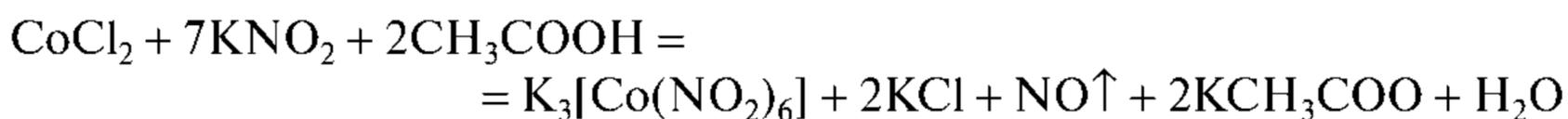
Высокий стандартный потенциал пары Au^{3+}/Au ($+1,5$ В) снижается в присутствии хлорид-ионов: $[AuCl_4]^-/Au$ $+1,0$ В. Поэтому золото можно окислить смесью азотной и соляной кислот («царской водкой»).

Сосуществование двух равновесий (окислительно-восстановительная реакция и реакция комплексообразования) приводит к тому, что

- комплексообразование влияет на активность (реакционную способность) окислителя и восстановителя
- окислительно-восстановительные реакции влияют на устойчивость комплексов, присутствующих в растворе.

Для кобальта комплексообразование также приводит к изменению стандартного потенциала: от +1,38 В для пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ до +0,18 В для пары $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и даже до -0,83 В для пары $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$. На этом примере видно, что уменьшение потенциала при комплексообразовании определяется положением лигандов в спектрохимическом ряду и, следовательно, величиной ЭСКП. При окислении $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(\text{III})$ атом кобальта переходит из высокоспинового состояния в низкоспиновое. При этом затраты энергии на спаривание электронов компенсируется повышением ЭСКП для низкоспиновой конфигурации. Чем сильнее поле, которое создает лиганд, тем больше величина ЭСКП и тем сильнее стабилизация низкоспинового комплекса с центральным ионом $\text{Co}(\text{III})$. Если аквакатион кобальта(II) в водном растворе окислить невозможно, его аммиачный комплекс легко окисляется на практике кислородом, пероксидом водорода и другими окислителями.

Окисление и комплексообразование могут также идти одновременно, например при действии нитрит-иона:



Изменение окислительно-восстановительного потенциала, связанное с реакцией комплексообразования, используют для стабилизации не только высоких, но и низких степеней окисления. Например, в обычных условиях катионы Fe^{3+} в водном растворе восстанавливаются иодид-ионами до Fe^{2+} , а в присутствии мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ из раствора кристаллизуется устойчивое комплексное соединение железа(III) $[\text{Fe}((\text{NH}_2)_2\text{CO})_6]\text{I}_3$.

Вопросы

11.38. Сравните окислительно-восстановительные свойства аква- и цианокомплексов кобальта.

11.39. Предположите, какую степень окисления центрального атома могут стабилизировать цианид-ионы в комплексах железа?

ОТВЕТЫ

К главе 1

1.1. Углерод существует в форме нескольких аллотропных модификаций, которые можно классифицировать по типу химической связи. К модификациям с sp^3 -гибридизацией атомов углерода относятся алмаз (кубическая решетка) и лонсдейлит (гексагональная решетка). Атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации содержат графит, графены, фуллерены, нанотрубки, нановолокна, астралены, стеклоуглерод. Карбин состоит из атомов углерода в состоянии sp -гибридизации. Аморфный углерод содержит различные атомы углерода (sp^3/sp^2).

1.2. Периодичность изменения свойств простых веществ связана с порядковым номером элемента.

- Металлические и неметаллические свойства изменяются по периоду слева направо: за металлами следует амфотерные элементы, а затем неметаллы; в группах металлические свойства элементов усиливаются сверху вниз.
- Окислительно-восстановительные свойства: по периоду слева направо увеличивается окислительная способность элементов, в группах сверху вниз восстановительная.

1.3. Все простые вещества (кроме одноатомных) и все сложные вещества можно считать химическими соединениями, так как в них атомы одного или разных элементов соединены между собой химическими связями.

1.4. Хлорид ртути(II) $HgCl_2$ имеет традиционное название «сулемá», от *позднелат. sublimatum* – вознесенное, т. е. добытое путем возгонки, что свидетельствует о молекулярном строении этого соединения. Несмотря на высокую растворимость, $HgCl_2$ очень слабо диссоциирует в водных растворах и в отличие от солей, которые хорошо диссоциируют в воде на катионы и анионы, $HgCl_2$ находится в растворе в виде комплексных частиц.

1.5. Сходство и различия понятий кислот и оснований в теориях Аррениуса и Брэнстеда—Лаури:

Класс вещества	Теория Аррениуса	Теория Брэнстеда—Лаури
Кислота	$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$	$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$
Основание	$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$NH_3 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- + H_2O$

1.6. Малорастворимые гидроксиды металлов не поддаются классификации в рамках электролитической и протолитической теорий, для них нужно рассматривать фазовое равновесие.

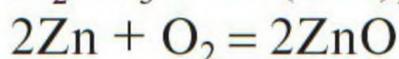
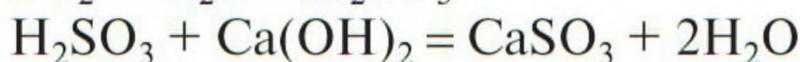
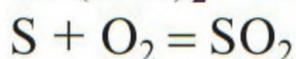
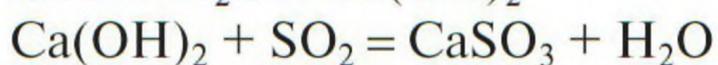
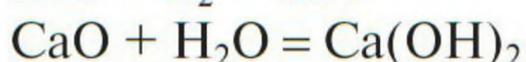
1.7. Свойства аллотропных модификаций фосфора:

Вещество	Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
Свойство			
Строение	Молекулярное	Полимерное (цепочечное)	Полимерное (слоистое)
Молекула	P ₄	—	—
Температура плавления, °С	44	—	—
Температура кипения, °С	287	429 (возгоняется)	453 (возгоняется)
Плотность, г/см ³	1,81	2,31	2,70

1.8. Примеры оксидов: ионный CaO, молекулярный CO₂, полимерный SiO₂.

1.9. В узлах кристаллической решетки сульфата аммония находятся катионы аммония и сульфат-ионы. Это ионное соединение.

1.10.



1.11. Бинарные соединения.

1.12. Бинарные соединения.

1.13. Типичные металлы расположены в начале второго и последующих периодов (исключение — амфотерный элемент бериллий); они начинают электрохимический ряд напряжений.

1.14. Кристаллические решетки металлического типа содержат в узлах положительно заряженные ионы и нейтральные атомы; между ними перемещаются относительно свободные электроны.

1.15. Металлы имеют низкие значения электроотрицательности χ :

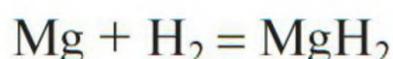
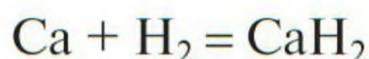
Элемент	K	Na	Li	Ca	Mg
χ	0,91	0,93	0,97	1,04	1,23

1.16. Связи в кристаллах: а) алмаз — ковалентные, б) графит — ковалентные (в слоях) и межмолекулярные, в) карбин — ковалентные (в цепях) и межмолекулярные, г) кристаллический кремний — ковалентные, д) белый фосфор — ковалентные (между атомами в молекуле) и межмолекулярные (в веществе), е) сера — ковалентные (между атомами в молекуле) и межмолекулярные, ж) озон — ковалентные (между атомами в молекуле) и межмолекулярные (в веществе).

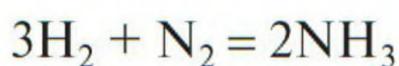
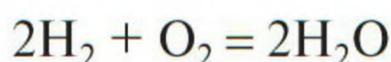
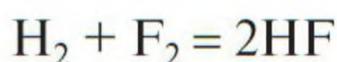
1.17. Неметаллы имеют высокие значения электроотрицательности χ :

Элемент	F	O	N	Cl	Br
χ	4,10	3,50	3,07	2,83	2,74

1.18. Водород — окислитель:



Водород — восстановитель:

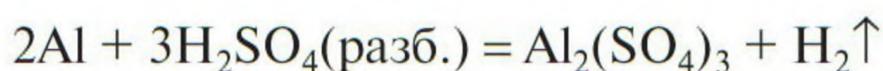


1.19. Металлы.

1.20. Простые вещества, образованные атомами амфотерных элементов, проявляют физические свойства металлов. Однако амфотерные элементы имеют достаточно высокие значения электроотрицательности, не характерные для металлов:

Элемент	Be	Al	Ge	Sb	Po
χ	1,47	1,47	2,02	1,82	1,76

1.21. Амфотерные элементы в свободном виде взаимодействуют как с сильными кислотами (проявляя металлические свойства), так и со щелочами (подобно многим неметаллам):



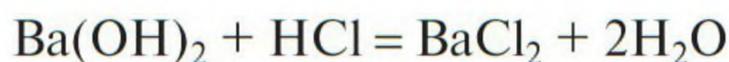
В обеих реакциях образуются соли, где алюминий входит в состав или катиона, или аниона.

1.22. благородные газы в виде простых веществ образуют одноатомные молекулы; в жидком и твердом состоянии между ними действуют межмолекулярные силы.

1.23. В соединениях благородных газов связи ковалентные.

1.24. По химическим свойствам благородные газы, с одной стороны, похожи на галогены, а с другой — имеют общие черты с переходными металлами, например с осмием.

1.25. К щелочам относятся гидроксид рубидия, гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид бария.



1.26. Из перечисленных кислот к сильным относятся: а) H_2SeO_4 , б) HClO_3 , в) HBrO_4 , д) HIO_3 ; остальные — слабые кислоты.

1.27. К амфотерным гидроксидам относятся: а) $\text{Be}(\text{OH})_2$, г) $\text{Al}(\text{OH})_3$, д) TiOH , е) $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

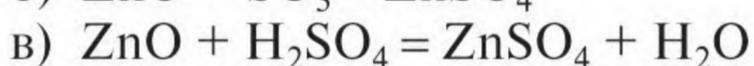
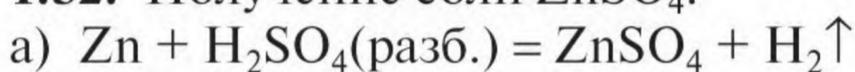
1.28. Природу оксида можно определить по его взаимодействию с кислотами и щелочами.

1.29. Кислотные оксиды (диоксид углерода и декаоксид тетрафосфора) и основные оксиды (оксид кальция и оксид магния) можно получить взаимодействием простых веществ.

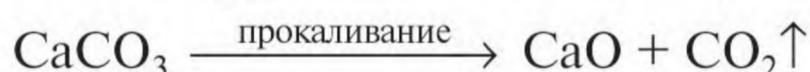
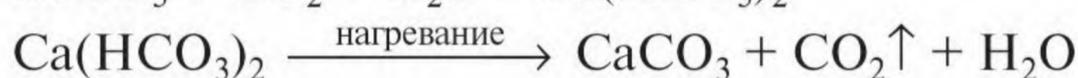
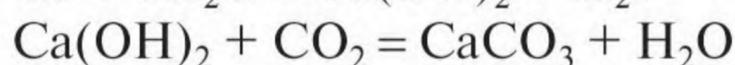
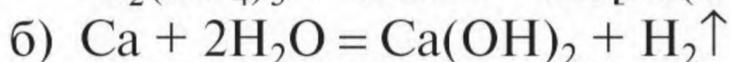
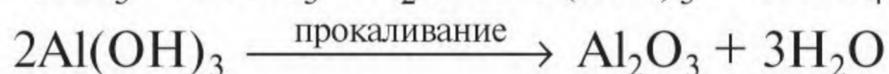
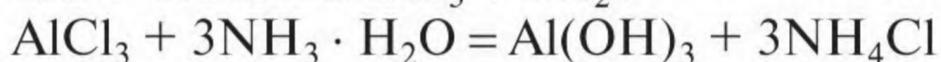
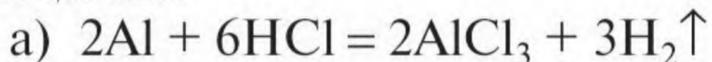
1.30. Указанные переходы можно осуществить последовательным действием кислорода (в случае SO_2 — в присутствии катализатора), воды и соответствующего основания.

1.31. «Соль» — традиционное название хлорида натрия, а «соляная кислота» — традиционное название водного раствора хлороводорода. В рамках рассматриваемой классификации NaCl и HCl следует отнести к бинарным соединениям. Однако бинарные бескислородные кислоты (такие как HCl) чаще всего рассматривают вместе с кислородсодержащими кислотами, так как они (и их соли) проявляют близкие свойства.

1.32. Получение соли ZnSO_4 :

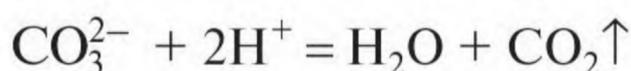


1.33. Реакции, с помощью которых можно осуществить указанные превращения:

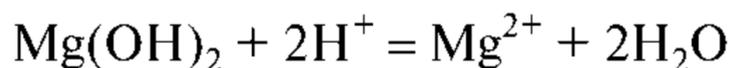


К главе 2

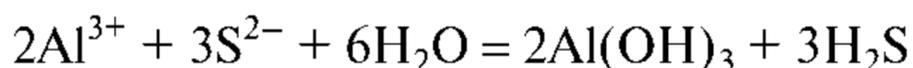
2.1. Если к водному раствору карбоната натрия прилить соляную кислоту, выделяется газ (наблюдается характерное вскипание). Молекулярное и ионное уравнения этой реакции:



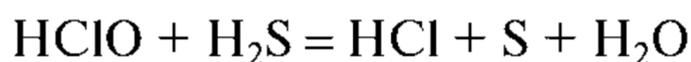
2.2. Малорастворимый гидроксид магния переходит в раствор под действием кислоты. В ионном уравнении следует писать его молекулярную формулу.



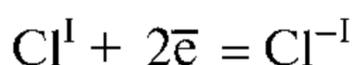
2.3. Пример — реакция между хлоридом алюминия и сульфидом натрия в водном растворе:



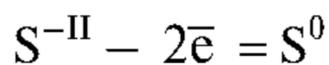
2.4. Изменение степени окисления элемента соответствует перераспределению электронной плотности — происходит так называемая «передача электронов» от атома одного элемента к атому другого элемента.



Степень окисления окислителя (Ок) Cl^{I} в HClO понижается — окислитель принимает электроны и восстанавливается.

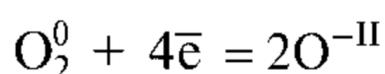
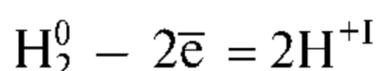


а степень окисления восстановителя (Вс) S^{II} в $\text{H}_2\text{S}^{-\text{II}}$ повышается — восстановитель отдает электроны и окисляется.

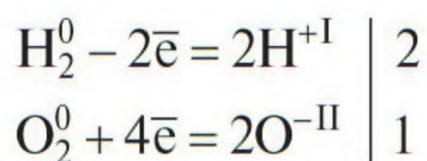


2.5. Большинство типичных окислителей — простые вещества элементов с высокой электроотрицательностью (F_2 , O_2 , Cl_2 и т. д.) и сложные вещества, содержащие элементы в высоких степенях окисления (Fe^{3+} , $\text{Cr}_2^{\text{VI}}\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ и т. д.); типичные восстановители — простые вещества элементов с низкой электроотрицательностью (металлы, C , H_2 и т. д.) и сложные вещества, содержащие элементы в низких степенях окисления (Sn^{2+} , S^{2-} , $\text{N}^{\text{III}}\text{O}_2^-$ и т. д.).

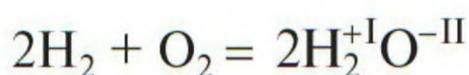
2.6. а) При образовании воды из простых веществ водорода H_2 и кислорода O_2 степени окисления этих элементов изменяются от 0 до +I у водорода и до -II у кислорода. Для подбора коэффициентов методом электронного баланса необходимо записать уравнения полуреакций окисления водорода и восстановления кислорода:



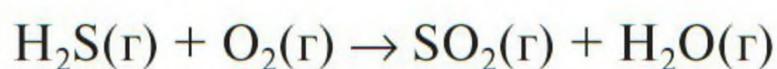
Чтобы уравнивать число принятых и отданных электронов, первое уравнение нужно умножить на 2:



Сложение удвоенного первого уравнения со вторым уравнением даст конечный результат:



и) Разберем реакцию между газами $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ и $\text{O}_2(\text{г})$, которая приводит к образованию $\text{SO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$:

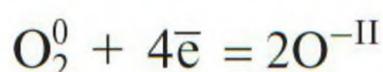


Определим степени окисления элементов в реагентах и продуктах.

Сера в низшей степени окисления ($-II$) в сероводороде H_2S превращается в сернистый газ SO_2 , где степень окисления серы $+IV$; в этой реакции сера выступает в роли восстановителя.

В простом веществе O_2 кислород имеет степень окисления 0. В продуктах этой реакции кислород в степени окисления $-II$; в этой реакции кислород — окислитель.

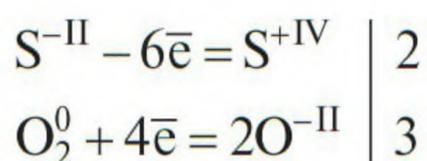
Запишем уравнения двух полуреакций: $\text{S}(-II)$ отдает электроны; молекулы O_2 принимают электроны.



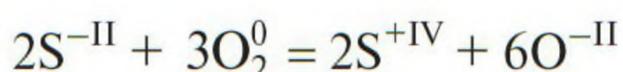
Для каждого из этих уравнений должен выполняться закон сохранения заряда, т. е. заряды в левой и правой частях должны быть равны (что достигается путем вычитания или прибавления необходимого числа электронов). Проверка:



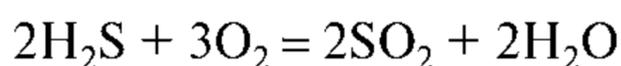
Далее: число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Поэтому уравнения необходимо умножить на соответствующие коэффициенты.



После умножения уравнения полуреакций складывают.



Эти коэффициенты должны сохраниться и в молекулярном уравнении.



Необходимо проверить равенство числа атомов кислорода в левой и правой частях уравнения; следует обратить внимание, что кислород содержится в обоих продуктах реакции (SO_2 и H_2O):

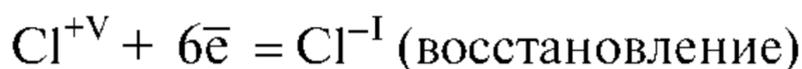
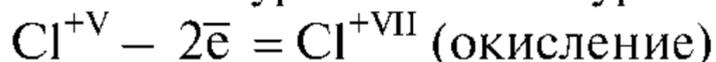
$$3 \cdot 2 = 2 \cdot 2 + 2$$

2.7. а) Разберем пример

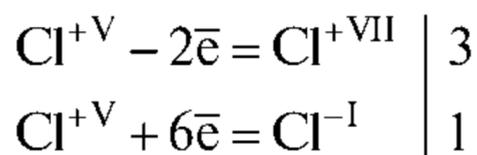


В этой реакции $\text{Cl}^{+\text{V}}$ (в KClO_3) превращается в $\text{Cl}^{-\text{I}}$ (в KCl) и в $\text{Cl}^{+\text{VII}}$ (в KClO_4). Следовательно, $\text{Cl}^{+\text{V}}$ выполняет две функции — окислителя и восстановителя.

Составим уравнения полуреакций окисления и восстановления.



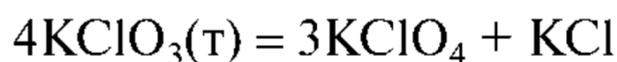
Для соблюдения равенства числа электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем, оба уравнения необходимо умножить на соответствующие коэффициенты.



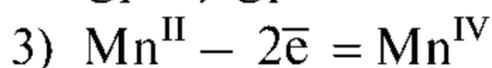
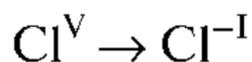
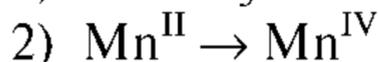
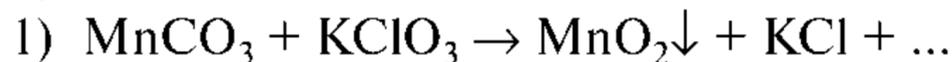
После умножения и сложения получаем:



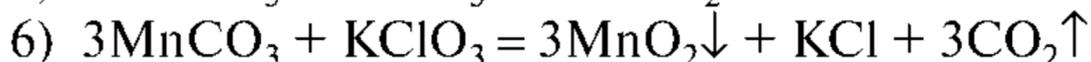
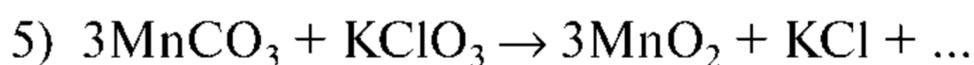
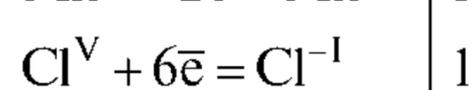
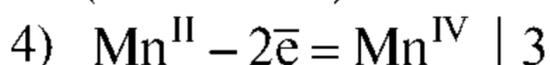
Найденные коэффициенты должны сохраниться и в молекулярном уравнении.



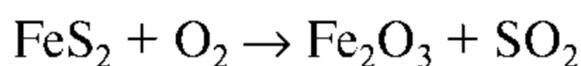
б) Необходимо последовательно выполнить следующие действия:



(н. о. к. = 6)

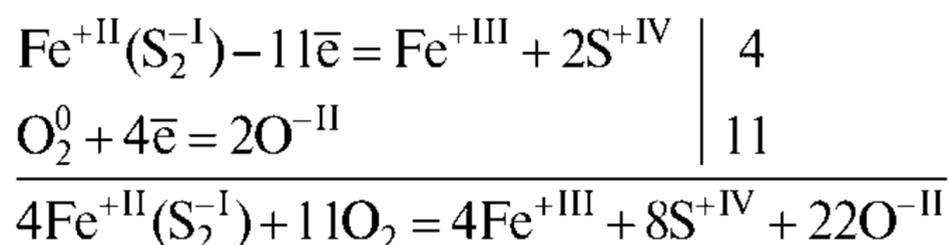


2.8. а) В этой реакции

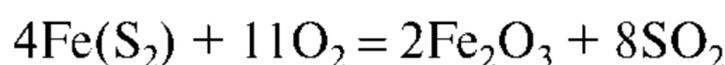


степени окисления меняют атомы трех элементов.

Если в соединении содержатся атомы разных элементов, которые повышают и/или понижают свою степень окисления, то в уравнение полуреакции записывают формулу этого соединения.

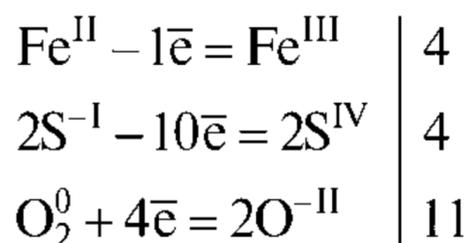


Молекулярное уравнение реакции:

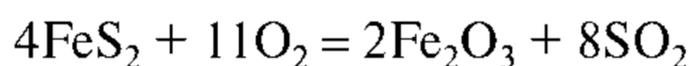


Кислород в степени окисления (–II) распределится между двумя продуктами — оксидом железа(III) и оксидом серы(IV).

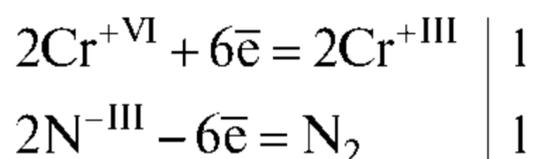
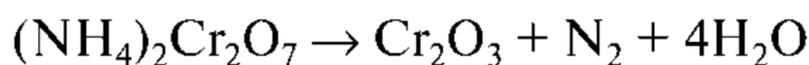
Можно составить уравнения полуреакций иначе:



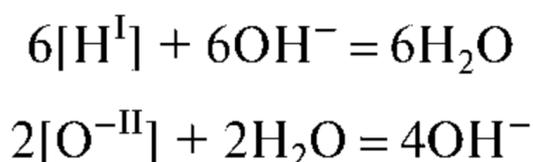
Получим то же самое молекулярное уравнение:



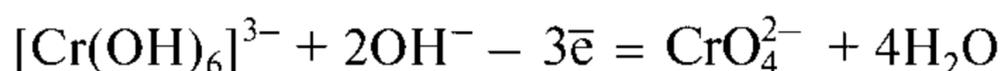
б) И окислитель, и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в одном и том же веществе.

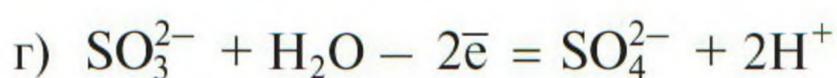
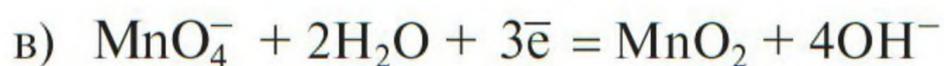
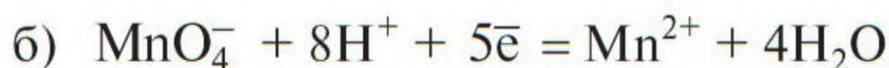


2.9. а) Уравниваем число атомов водорода и кислорода (среда щелочная):



Уравниваем заряды в левой и правой частях уравнения полуреакции, прибавляя или вычитая соответствующее число электронов в левой части уравнения.

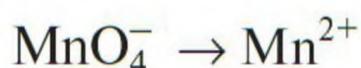
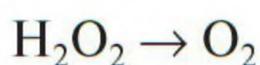




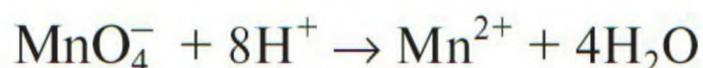
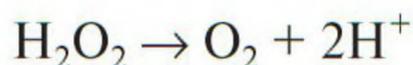
2.10. а) Найдем окислитель и восстановитель. KMnO_4 — окислитель (содержит атом марганца в высшей степени окисления +VII); H_2O_2 — восстановитель (содержит атомы кислорода в степени окисления –I, которые способны окисляться до степени окисления 0 в присутствии сильных окислителей, в том числе KMnO_4).

Перманганат-ион MnO_4^- восстанавливается в кислотной среде до катиона марганца(II) Mn^{2+} , в нейтральной среде — до оксида марганца(IV) MnO_2 , в щелочной — до манганат-иона MnO_4^{2-} . Реакционную среду мы можем создавать по своему усмотрению. Для данного примера мы создали *кислотную среду* путем введения серной кислоты.

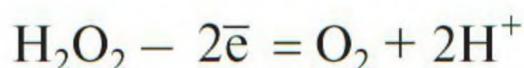
Составим схему превращения окислителя и восстановителя в соответствующие продукты с учетом среды.



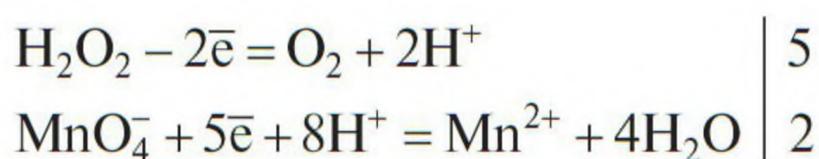
Уравняем число атомов в левой и правой частях.



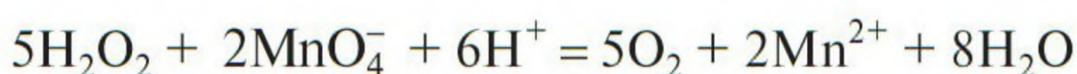
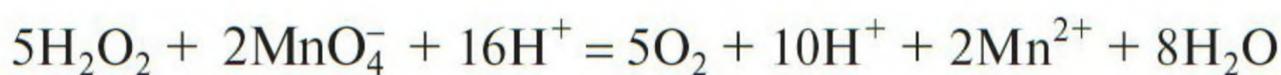
Уравняем заряды слева и справа.



Для соблюдения общего электронного баланса умножаем уравнения полуреакций на 5 и 2 соответственно.

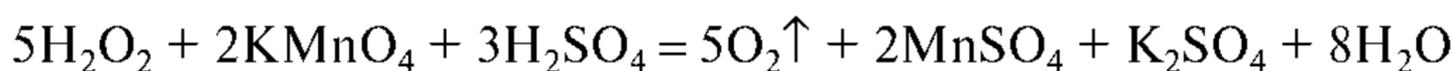


Суммируем и упрощаем.

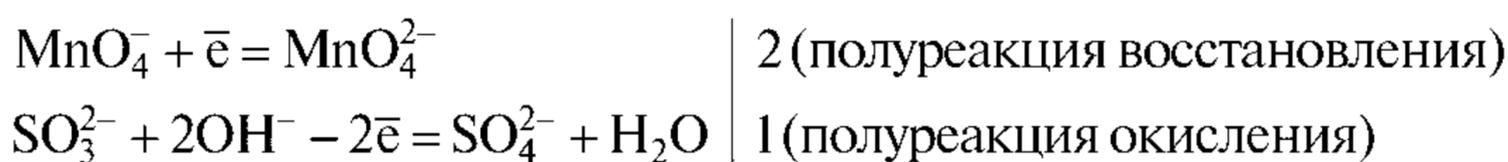
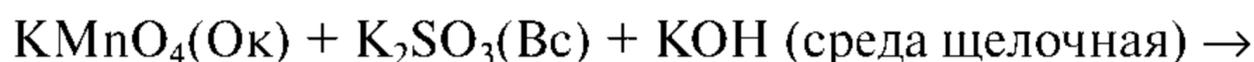


Это ионное уравнение ОВР.

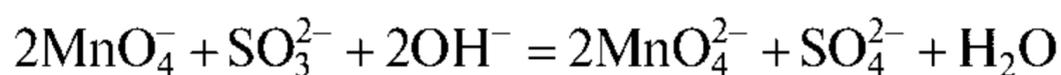
Составляем молекулярное уравнение ОВР (коэффициенты перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления переносим из ионного уравнения).



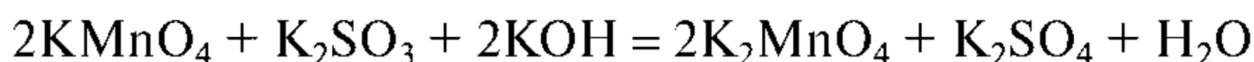
б) *Среда щелочная* (KOH).



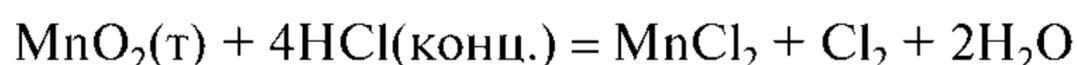
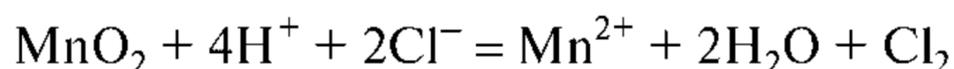
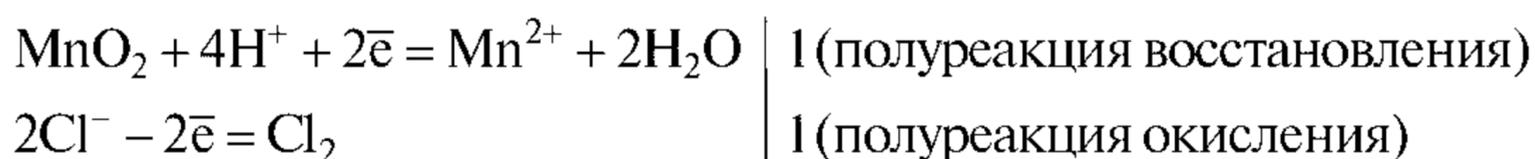
После умножения, сложения двух уравнений полуреакций и упрощений получим ионное уравнение реакции.



На основании этого ионного уравнения составляем молекулярное уравнение ОВР, в котором коэффициенты перед окислителем и восстановителем, продуктами восстановления и окисления такие же, как и в ионном уравнении ОВР.

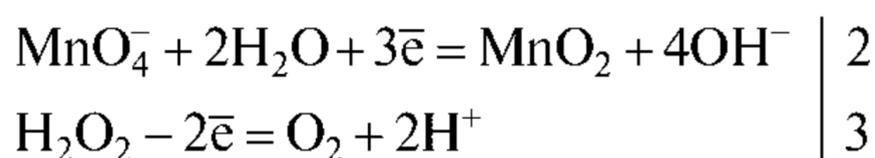


в) $\text{MnO}_2(\text{т}; \text{Ок}) + \text{HCl}(\text{конц.}; \text{Вс}, \text{среда кислая}) =$

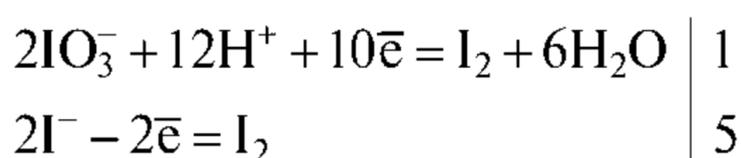
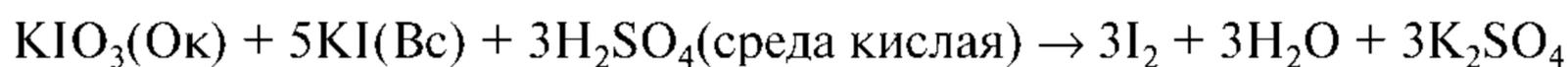


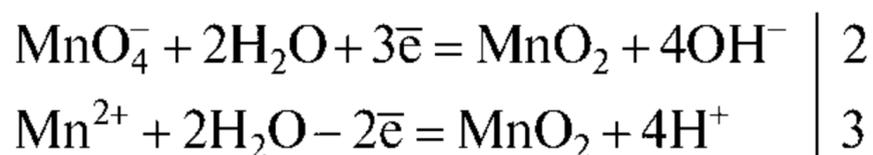
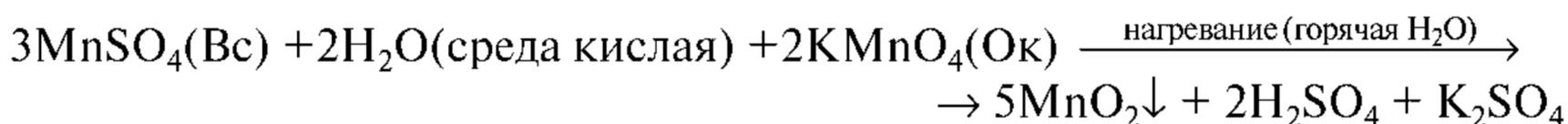
Все рассмотренные здесь реакции относятся к межмолекулярным ОВР.

2.11. В межмолекулярных ОВР атомы окислителя и восстановителя входят в состав различных соединений. Например:



Частный случай межмолекулярных ОВР — реакции конмутации (сопропорционирования), в которых окислитель и восстановитель — один и тот же элемент, но в разной степени окисления, например:



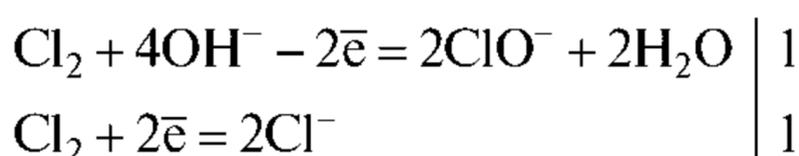


При внутримолекулярных ОВР атомы окислителя и восстановителя находятся в молекуле одного и того же соединения, например:



В этой реакции функцию восстановителя выполняет N(–III), а окислителя — Cr(VI).

Частный случай внутримолекулярных ОВР — реакции диспропорционирования (дисмутации), в которых атомы элемента промежуточной степени окисления приобретают разные степени окисления, отдавая и присоединяя электроны.



2.12.

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{p-р KMnO}_4) = 15,03 \text{ мл}$$

$$V(\text{p-р Na}_2\text{SO}_3) = 20,00 \text{ мл}$$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = ?$$

Решение.



$$n(\text{Na}_2\text{SO}_3)/5 = n(\text{KMnO}_4)/2$$

$$\begin{aligned} c(\text{Na}_2\text{SO}_3) &= n(\text{Na}_2\text{SO}_3)/V(\text{p-ра Na}_2\text{SO}_3) = \\ &= 5n(\text{KMnO}_4)/\{2 \cdot V(\text{p-ра Na}_2\text{SO}_3)\} = \\ &= 5c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{p-ра KMnO}_4)/\{2V(\text{p-ра Na}_2\text{SO}_3)\} = \\ &= 5 \cdot 0,1 \cdot 15,03/(2 \cdot 20) = 0,1879 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

2.13.

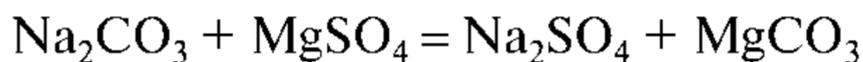
$$m(\text{практ. MgCO}_3) = 41 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 60 \text{ г}$$

$$m(\text{MgSO}_4) = 60 \text{ г}$$

$$\eta = ?$$

Решение.



$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 60 : 106 = 0,57 \text{ моль}$$

$$n(\text{MgSO}_4) = m(\text{MgSO}_4)/M(\text{MgSO}_4) = 60 : 120 = 0,50 \text{ моль}$$

Реагент MgSO_4 в недостатке.

$$m(\text{MgCO}_3) = n(\text{MgCO}_3)$$

$$M(\text{MgCO}_3) = n(\text{MgSO}_4)$$

$$M(\text{MgCO}_3) = 0,5 \cdot 84 = 42 \text{ г}$$

$$\eta = m(\text{практ. MgCO}_3) / m(\text{MgCO}_3) = 41 : 42 = 0,98 = 98\%$$

2.14. Уравнение полуреакции окисления сероводорода:



Поскольку одна молекула сероводорода, окисляясь, отдает 8 электронов и эквивалентное число сероводорода равно 8, найдем эквивалентную массу сероводорода:

$$M_{eq}(\text{H}_2\text{S}) = 34,08 / 8 = 4,26 \text{ г/моль}$$

2.15. $m(\text{O}) = m(\text{M}_x\text{O}_y) - m(\text{M})$

$$m(\text{O}) = 9,44 - 5,00 = 4,44 \text{ г}$$

Зная, что $M_{eq}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль}$, согласно закону эквивалентов составим пропорцию:

$$m(\text{O}) / M_{eq}(\text{O}) = m(\text{M}) / M_{eq}(\text{M})$$

Выразим $M_{eq}(\text{M})$ через известные величины

$$M_{eq}(\text{M}) = M_{eq}(\text{O}) \cdot m(\text{M}) / m(\text{O}) = 8 \cdot 5,00 / 4,44 = 9 \text{ г/моль}$$

Методом подбора находим, что М — это алюминий Al.

К главе 3

3.1. Превращение массы в энергию и обратно невозможно, так как это — две взаимосвязанные характеристики одного и того же вещества. С потерей массы вещество теряет и огромную часть своей энергии, что и отражено в соотношении эквивалентности Эйнштейна.

3.2. Классическое вещество может находиться в одном из агрегатных состояний: газообразном, жидком, кристаллическом, аморфном или жидкокристаллическим. Кроме того, выделяют высокоионизованное состояние вещества (чаще газообразного, но, в широком смысле, любого агрегатного состояния), называемое плазмой. Известны также состояния вещества, называемые конденсатом Бозе — Эйнштейна и кварк-глюонная плазма.

3.3. В химии принято разделять все объекты изучения на индивидуальные вещества и их смеси. Индивидуальное вещество — это абстрактное понятие, обозначающее набор атомов, связанных друг с другом по определенному закону. Граница между индивидуальным веществом и смесью веществ нечеткая, так как существуют вещества непостоянного состава. Кроме того, на практике для вещества может быть достигнута лишь не-

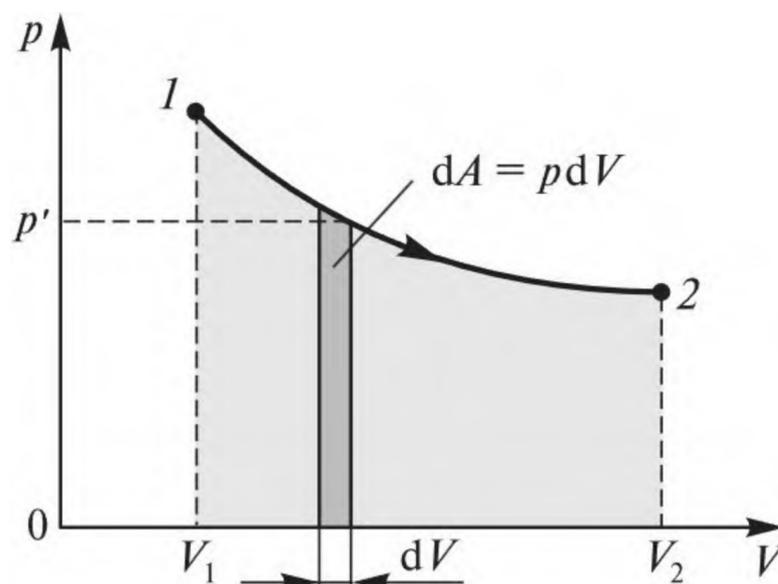
которая конечная степень чистоты, и любой конкретный образец представляет собой смесь веществ, пусть и с преобладанием одного вещества. На свойства многих веществ заметно влияет степень чистоты. Так, высокая прочность титана проявляется только при содержании кислорода (примеси), не более сотых процента.

3.4. В современной физике определение системы ограничено статической составляющей. Современная термодинамика рассматривает только квазистатические обратимые процессы. Термин «термодинамическая система» противоречит принятому определению системы, так как содержит «намек» на движение («динамическая»).

3.5. Вселенную нельзя считать системой, так как у нее нет внешней среды. Вселенная — это совокупность любой системы с ее внешней средой.

3.6. Под взаимодействием в термодинамике понимают обмен энергией и обмен веществом.

3.7. Произведенную при том или ином процессе работу можно изобразить графически в координатах p, V . Работа, совершаемая газом при увеличении объема на dV , равна $p dV$, т. е. она определяется площадью, ограниченной функцией $p = f(V)$ с основанием dV (см. рисунок). Поэтому полная работа, совершаемая газом при расширении от объема V_1 до объема V_2 , определяется площадью, ограниченной осью абсцисс (от точки V_1 до точки V_2) и соответствующим отрезком кривой $p = f(V)$.



3.8. Если бы переход осуществлялся по другому пути, изменилась бы площадь под графиком $p = f(V)$, значит, и величина работы. Зависимость работы от пути перехода между начальным и конечным состояниями свидетельствует о том, что работа является функцией процесса.

3.9. Если система расширяется, работа положительна ($W > 0$) и тем больше, чем выше внешнее давление. Если система расширяется в вакууме (внешнее давление равно нулю), работа отсутствует ($W = 0$). Если система в результате химической реакции сжимается, работа отрицательна; $W < 0$ — система «вынуждает» внешнюю среду произвести над собой работу сжатия.

Электрическая работа всегда положительна.

3.10. а) Изолированная, б) закрытая, в) открытая.

3.11. Таяние льда — эндотермический процесс, идущий с поглощением теплоты ($Q > 0$); при этом внутренняя энергия системы увеличивается, кинетическая составляющая возрастает, а потенциальная — уменьшается.

3.12. Знак изменения Δ (оператор) можно ставить только перед символом функции состояния системы.

3.13. а) $\Delta U = 0$; б) $W = 0$, поэтому $\Delta U = Q$; в) $Q = 0$, поэтому $\Delta U = -W$.

3.14. Поскольку $Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$, при $\Delta U > 0$ и $\Delta V > 0$ (расширение системы — положительная работа) изменение энтальпии имеет положительный знак, происходит эндотермическая реакция.

3.15. Эти условия стандартные, если в реакции разложения пероксида водорода (б) только один участник — газ кислород, давление которого 1 атм. Для реакции образования воды (а), где участвуют три газа, стандартные условия соблюдены только при постоянном общем давлении 3 атм (по 1 атм для водорода, кислорода и паров воды).

3.16. При определении стандартной энтальпии образования следует использовать уравнение а.

3.17. При определении стандартной энтальпии образования следует использовать уравнение б.

3.18. Во всех трех случаях энтальпия образования равна нулю.

3.19. Да. При испарении ртути из простого вещества, находящегося в термодинамически устойчивом состоянии, образуется газовая фаза (пары ртути).



3.20. Наиболее устойчивым можно считать сульфат свинца(II), наименее устойчивым — монооксид азота.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(298) &= \Delta H^\circ(298, \text{P}_4(\text{г})) - 4\Delta H^\circ(298, \text{P}(\text{г})) = \\ &= 59 - 4 \cdot 317 = -1209 \text{ кДж} \end{aligned}$$

3.22. Выписываем стандартные энтальпии образования всех участников реакции:

Вещество	PbS(крист.)	H ₂ O ₂ (ж)	PbSO ₄ (крист.)	H ₂ O(ж)
$\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	-94	-187	-918	-286

Используя третье следствие из закона Гесса, находим:

$$\Delta_r H^\circ(298) = -918 + 4 \cdot (-288) - [-94 + 4 \cdot (-187)] = -1220 \text{ кДж}$$

Таким образом, рассматриваемая реакция экзотермическая; выделение теплоты связано только с уменьшением внутренней энергии (объем системы не меняется).

3.23. Согласно закону Гесса, суммарные энтальпии для различных способов получения вещества должны быть одинаковы. Таким образом, энтальпия связи кислород — водород:

$$\Delta H^\circ(298, \text{O—H}) = (2 \cdot 432 + 494 + 484)/4 = 460,5 \text{ кДж/моль}$$

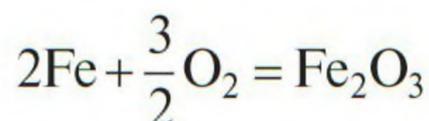
3.24. В небольшом интервале температур можно принять, что ΔC_p не зависит от температуры.

$$\Delta C_p = 34,68 - 40,33 = -5,64 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Тогда для превращения $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ при 1200 К:

$$\Delta H^\circ(1200) = \Delta H^\circ(1183) + \Delta C_p(1200 - 1183) = 670 - 5664 \cdot 17 = 574 \text{ Дж}/\text{моль}$$

3.25. Реакция образования 1 моль Fe_2O_3 :



$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Согласно следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2\Delta H_{298}^0(\text{Fe}) - \frac{3}{2}\Delta H_{298}^0(\text{O}_2) = \\ &= -821,32 \text{ Дж} = -821320 \text{ Дж} \end{aligned}$$

В этой реакции изменение теплоемкости:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2C_p(\text{Fe}) - \frac{3}{2}C_p(\text{O}_2) = \\ &= 12,05 + 25,045 \cdot 10^{-3} T - 7,235 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж}/\text{К} \end{aligned}$$

Уравнение зависимости $\Delta_r H^\circ$ от T :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= -821320 + \int_{298}^T (12,05 + 25,045 \cdot 10^{-3} T - 7,235 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = \\ &= -820201 + 12,05T + 12,523 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,235 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ Дж} \\ \Delta H_{1000}^0 &= -794904 \text{ Дж} \end{aligned}$$

К главе 4

4.1. Например, взаимодействие цинка с серной кислотой можно провести в гальваническом элементе. В этом случае при протекании ОВР производится работа электрического тока. По окончании самопроизвольного процесса система теряет способность производить работу.

4.2. Особенность самопроизвольных процессов состоит в том, что в системе по всему объему происходит выравнивание температуры, массы, энергии, концентрации, давления и других параметров. Таким образом эти

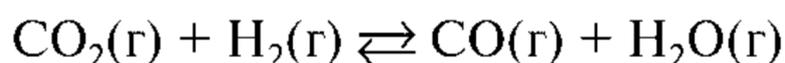
процессы всегда направлены в сторону приближения к равновесному состоянию и прекращаются по его достижению.

4.3. При протекании самопроизвольных процессов происходят энергетические превращения, в результате которых внутренняя энергия равномерно распределяется в форме теплоты между частями системы.

4.4. Термодинамически обратимо химическую реакцию можно провести в гальваническом элементе.

4.5. Примером необратимого процесса может служить горение бензина в двигателях внутреннего сгорания. Бензин не может образоваться самопроизвольно из продуктов сгорания (CO_2 , CO и H_2O). Косвенными путями можно вернуть систему в первоначальное состояние, однако при этом в окружающей среде неизбежно произойдут энергетические изменения. Это характерная особенность всех самопроизвольных необратимых процессов.

Известны также обратимые реакции, продукты которых взаимодействуют с образованием исходных веществ, например при температуре 810°C реакция между диоксидом углерода с водородом протекает обратимо:



В равновесном состоянии концентрации исходных веществ и продуктов не изменяются — обе реакции (прямая и обратная) протекают с одинаковой скоростью, т. е. количество исходных веществ, прореагировавших за одно и то же время в прямой и обратной реакциях, одинаково.

4.6. При протекании экзотермической реакции температура системы увеличивается, эндотермической — уменьшается.

4.7. Размерность энтропии совпадает с размерностью теплоемкости. Но теплоемкость определяется количеством тепла, необходимого для нагревания вещества (тела) на один градус, включая работу, которую совершает вещество (тело) при нагревании. Энтропия же характеризует количество рассеянной энергии, отнесенное к одному градусу температуры. Следовательно, ее можно рассматривать как удельную энергию.

4.8. Поскольку фазовый переход можно считать обратимым процессом,

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{кип}}^\circ M}{(t + 273)} = \frac{213,32}{(-183 + 273)} = 75,7 \text{ Дж/К}$$

4.9. Для газа стандартным считается значение энтропии при собственном давлении 1 атм (101,325 кПа), а для вещества в твердом или жидком состоянии — значение энтропии при внешнем (атмосферном) давлении 1 атм. Стандартная энтропия вещества обозначается S° .

4.10. а) В этой реакции твердого (кристаллического) реагента образуются два продукта, один из которых находится в газообразном состоянии, и, поскольку энтропия газов всегда больше энтропии твердых веществ, энтропия увеличивается.

б) В этой реакции из 3 моль газообразных реагентов (2 моль монооксида углерода и 1 моль кислорода) образуется 2 моль диоксида углерода, и, поскольку энтропии разных газов близки между собой, а их количество уменьшается, энтропия уменьшается.

4.11. Выпишем значения стандартных энтропий всех участников реакций (см. приложение на сайте издательства):

Вещество	H ₂ O(г)	H ₂ (г)	O ₂ (г)	SO ₂ (г)	SO ₃ (г)
$S^\circ(298)$, Дж/(К · моль)	189	131	205	248	256

С учетом стехиометрических коэффициентов получим значения энтропии:

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta_r S^\circ(T) &= 2 \cdot 131 + 205 - 2 \cdot 189 = 99 \text{ Дж/К} & \text{б) } \Delta_r S^\circ(T) &= \\ &= 2 \cdot 256 - (2 \cdot 248 + 205) = -189 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

4.12. В стандартных условиях (как и в нестандартных) для соединения АВ его энтропия $S^\circ(298, \text{AB})$ не равна энтропии реакции образования этого соединения из простых веществ



поскольку энтропия этой реакции:

$$\Delta_r S^\circ(298) = S^\circ(298, \text{AB}) - [S^\circ(298, \text{A}) + S^\circ(298, \text{B})]$$

Таким образом, энтропия сложного вещества $S^\circ(298, \text{AB})$ отличается от энтропии его образования на сумму стандартных энтропий исходных простых веществ А и В (которая не равна нулю, так как каждое слагаемое не равно нулю).

4.13. Сначала рассчитаем ΔC_p — изменение теплоемкости системы при протекании реакции (при постоянном давлении).

$$\Delta C_p \sum (n_i C_{p,i})_{\text{кон}} - \sum (n_i C_{p,i})_{\text{исх}}$$

где $C_{p,i}$ — мольная изобарная теплоемкость i -го вещества; n_i — стехиометрический коэффициент i -го вещества в уравнении реакции. После подстановки зависимостей $C_{p,i}$ получим:

$$\Delta C_{p,i} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2}$$

где $\Delta a = \sum (n_i a_i)_{\text{кон}} - \sum (n_i a_i)_{\text{исх}}$ (Δb и $\Delta c'$ рассчитывают по аналогии).

$$\begin{aligned} \Delta a &= a(\text{H}_2\text{O}) + a(\text{COS}) - (a(\text{H}_2\text{S}) + a(\text{CO}_2)) = \\ &= 30,00 + 48,12 - (44,14 + 29,31) = 78,12 - 73,51 = 4,61 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= b(\text{H}_2\text{O}) + b(\text{COS}) - (b(\text{H}_2\text{S}) + b(\text{CO}_2)) = \\ &= 8,45 \cdot 10^{-3} + 10,71 \cdot 10^{-3} - (9,04 \cdot 10^{-3} + 15,40 \cdot 10^{-3}) = -5,28 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c' &= c'(\text{H}_2\text{O}) + c'(\text{COS}) - c'(\text{CO}_2) = \\ &= -8,20 \cdot 10^5 + 0,33 \cdot 10^5 + 8,54 \cdot 10^5 = 0,67 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

Изменение энтропии системы при протекании реакции:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT$$

где $\Delta_r S^\circ(298,15)$ — стандартное изменение энтропии реакции при 298 К, определяемое через мольные энтропии веществ:

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum (n_i \Delta S_{298,i}^\circ)_{\text{кон}} - \sum (n_i \Delta S_{298,i}^\circ)_{\text{исх}}$$

После подстановки в уравнение значений $S^\circ(298,15)$ для соответствующих веществ получим:

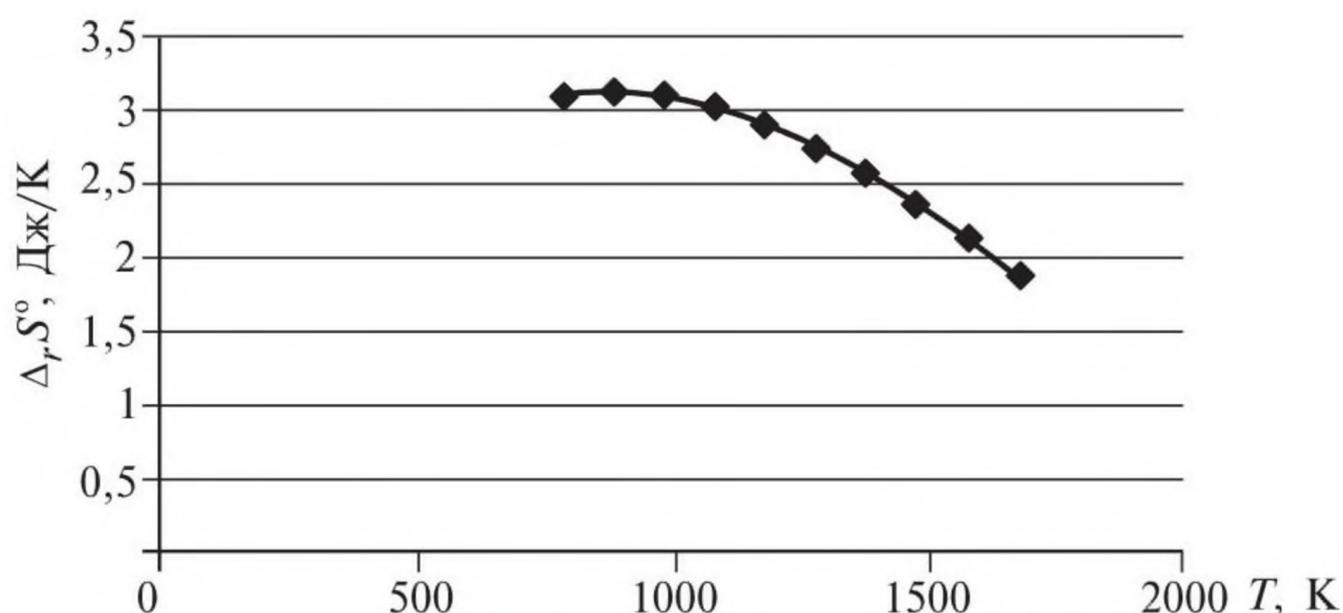
$$\begin{aligned} S^\circ(298,15) &= S^\circ(298,15, \text{H}_2\text{O}) + S^\circ(298,15, \text{COS}) - S^\circ(298,15, \text{H}_2\text{S}) + \\ &+ S^\circ(298,15, \text{CO}_2) = 231,53 + 188,72 - (213,66 + 205,70) = \\ &= 0,89 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\circ &= 0,89 + \int_{298}^T (4,16 \cdot T^{-1} - 5,28 \cdot 10^{-3} + 0,67 \cdot 10^5 T^{-3}) dT = \\ &= 0,89 + \left(4,61 \cdot \ln|T| - 5,28 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,67 \cdot 10^5}{2T^2} \right) \Big|_{298}^T = \\ &= 0,89 + (4,61 \cdot \ln|T| - 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,335 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - (26,3 - 1,57 - 0,38) = \\ &= 4,61 \cdot \ln|T| - 5,28 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,335 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 23,46 \end{aligned}$$

Рассчитаем изменение энтропии в интервале температур от 800 до 1700 К и полученные данные сведем в таблицу.

$T, \text{ К}$	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
$\Delta_r S^\circ(T), \text{ Дж/К}$	3,08	3,11	3,07	2,99	2,87	2,71	2,53	2,32	2,09	1,84

Построим график изменения энтропии реакции в зависимости от температуры.



В этом интервале температур стандартная энтропия реакции изменяется незначительно и мало зависит от температуры.

4.14. Стандартная энергия Гиббса образования монооксида азота положительна, следовательно, процесс неосуществим (что и делает возможным существование на Земле атмосферы, содержащей газы NO_2 и NO).

4.15. Как известно, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Реакция идет, для нее $\Delta_r G < 0$; следовательно, $\Delta S > 0$.

4.16. Система находится в состоянии равновесия.

4.17. Нет, нельзя. При равновесии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Откуда в общем виде $\Delta H = T\Delta S$.

4.18. Нет, не может, так как при этом изменение энергии Гиббса было бы положительным:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

4.19. Теплоты смешения не реагирующих между собой газов близки к нулю, т. е. это практически изоэнтальпийный процесс ($\Delta H = 0$). Поэтому $\Delta G = -T\Delta S$. Это означает, что самопроизвольный процесс смешения газов после удаления разделительной перегородки происходит только за счет энтропийного фактора ($T\Delta S > 0$).

4.20. В стандартных условиях эта реакция сопровождается ростом энтропии, однако основной фактор энтальпийный; стандартная энергия Гиббса положительная:

$$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298) = 572 - 298 \cdot 326 \cdot 10^{-3} = 475 \text{ кДж}$$

Таким образом, $\Delta_r G^\circ(298)$ не только положительна, но и достаточно велика, поэтому жидкая вода не способна самопроизвольно разлагаться на кислород и водород.

4.21. Прямое направление реакции связано с ростом энтропии, поэтому при повышении температуры энергия Гиббса реакции уменьшается. Однако, как показывает расчет, при 298—600 К стандартная энергия Гиббса реакции положительна ($\Delta_r G^\circ(298) = +130$ кДж, $\Delta_r G^\circ(600) = +82$ кДж), и разложение карбоната кальция в стандартных условиях (т. е. при давлении CO_2 , 1 атм) термодинамически невозможно. Лишь при температуре выше 1100 К энергия Гиббса становится отрицательной, поэтому при более высоких температурах реакция идет в прямом направлении (при давлении CO_2 1 атм).

4.22. Известно, что в обычных условиях ядовитый бесцветный монооксид азота практически мгновенно окисляется кислородом воздуха до бурого диоксида азота (также ядовитого), т. е. реакция окисления самопроизвольно протекает в прямом направлении. Энтропия реакции отрицательна, поэтому с ростом температуры энергия Гиббса увеличивается. В температурном интервале 298—600 К стандартная энергия Гиббса отрицательна: $\Delta_r G^\circ(298) = -35$ кДж, $\Delta_r G^\circ(600) = -13$ кДж. Выше 777 К энергия Гиббса положительна, и направление реакции меняется на обратное — диоксид азота самопроизвольно разлагается на монооксид азота и кислород (в стандартных условиях).

4.23. Приведенная реакция — пример почти изоэнтропийных процессов: стандартная энтропия этой реакции всего 3 кДж/К. Поэтому изменение температуры не влияет на направление реакции. Реакция экзотермическая — при любой температурой такая реакция протекает слева направо.

4.24. В состоянии равновесия в стандартных условиях $\Delta_r G^\circ = 0$, поэтому $\Delta_r H^\circ = T\Delta_r S^\circ$. Откуда $T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = -110 \cdot 10^3 / 130 = 840$ К.

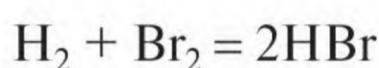
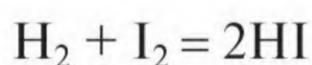
а) При $T < 840$ К реакция идет в прямом направлении; б) при $T > 840$ К реакция идет в обратном направлении.

4.25. Связь между энергиями Гиббса и Гельмгольца видна из определения этих понятий:

$$G = F + PV \quad (\text{или } \Delta G = \Delta F + P\Delta V)$$

4.26. Все характеристические функции (ΔH , ΔU , ΔF , ΔG , ΔS) подчиняются закону Гесса, т. е. их изменение зависит лишь от начального и конечного состояний системы и не зависит от стадийности процесса.

4.27. Нет, не всегда. Например, для двух реакций с одинаковыми стехиометрическими уравнениями



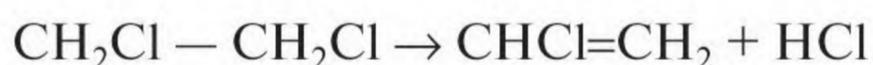
получены совершенно разные кинетические уравнения.

$$v = \frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = kc_{\text{H}_2}c_{\text{I}_2}$$

$$v = \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{kc_{\text{H}_2}\sqrt{c_{\text{Br}_2}}}{1 + k_1\frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}$$

Это связано с различиями в механизмах реакций. Большинство реакций осуществляется в несколько стадий, имеющих различные скорости, и стехиометрическое уравнение — это суммарный результат всех элементарных стадий, а общая скорость реакции определяется самой медленной стадией (скоростьюлимитирующая стадия).

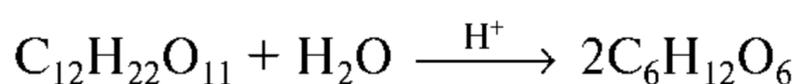
4.28. Обратное заключение может оказаться ошибочным, например разложение паров дихлорэтана — реакция первого порядка, скорость которой пропорциональна концентрации дихлорэтана.



$$-\frac{dc}{dt} = kc_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}$$

Но эту реакцию нельзя назвать мономолекулярной. Изучение механизма показало, что она протекает в несколько элементарных стадий — моно- и бимолекулярных. В таком случае говорить о молекулярности реакции в целом нельзя; можно лишь указать на экспериментально установленный первый порядок.

4.29. Если концентрации одного или нескольких реагентов в ходе реакции изменяются очень мало, концентрации этих веществ можно считать постоянными и включить в константу скорости уравнения. При этом «кажущийся» порядок реакции уменьшается, реакция становится псевдо- n -го (например, псевдопервого) порядка, где n — сумма показателей степеней при меняющихся концентрациях. Так, для реакции инверсии тростникового сахара, катализируемой катионами водорода,



кинетическое уравнение можно записать в виде:

$$-\frac{dc_{\text{сах}}}{dt} = kc_{\text{сах}}c_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}^+}$$

т. е. это реакция третьего порядка. Однако в этой реакции практически не меняются концентрации катионов водорода (нерасходуемого катализатора) и воды (если она взята в большом избытке). Таким образом, меняется только концентрация сахара, поэтому кинетическое уравнение можно записать следующим образом:

$$-\frac{dc_{\text{сах}}}{dt} = k'c_{\text{сах}}$$

т. е. порядок этой реакции оказывается псевдопервым.

4.30. Скорость реакции произвольного n -го порядка (кроме $n = 1$) при одинаковой исходной концентрации a всех реагирующих веществ:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$k = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

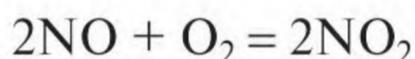
Для описания кинетики реакций первого порядка такое уравнение непригодно, так как при $n = 1$ возникает неопределенность. Кинетическое уравнение реакции первого порядка:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

4.31. Экспериментально было установлено, что энергии активации реакций, протекающих с участием молекул, составляют от нескольких

десятков до сотен (50—500) кДж/моль. В реакциях, протекающих через элементарные стадии с участием свободных атомов и радикалов, энергии активации значительно ниже (10—50 кДж/моль). При этом не обнаружено простых закономерностей, связывающих энергию активации с другими характеристиками реакции, например с ее тепловым эффектом.

4.32. Нет, не всегда. В некоторых случаях повышение температуры приводит к уменьшению скорости реакции, например для реакции, протекающей на одном из этапов промышленного получения азотной кислоты:



Аномальный ход температурной зависимости константы скорости этой реакции можно объяснить, предположив, что реакция протекает в две стадии.

1-я стадия: $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ (быстрая, обратимая, экзотермическая реакция)

2-я стадия: $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (медленная реакция)

Общая скорость реакции определяется скоростью второй, более медленной стадии:

$$\frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = c_{\text{N}_2\text{O}_2} c_{\text{O}_2}$$

Концентрация димера N_2O_2 зависит от константы равновесия¹ K_c первой стадии.

$$K_c = \frac{c_{\text{N}_2\text{O}_2}}{c_{\text{NO}}^2} \quad \text{или} \quad c_{\text{N}_2\text{O}_2} = K_c c_{\text{NO}}^2$$

Тогда можно записать:

$$\frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = k K_c c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}$$

Это уравнение соответствует экспериментально установленному третьему порядку реакции. Первая стадия экзотермическая — поэтому константа равновесия K_c уменьшается при повышении температуры. Если это уменьшение превосходит возможное увеличение константы скорости k , скорость реакции снизится.

4.33. Измерить абсолютное значение потенциала электрода, на котором протекает окислительная или восстановительная реакция, невозможно; измеряют только разность потенциалов электродов.

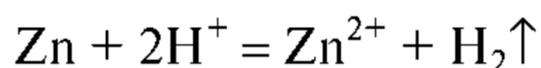
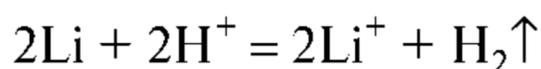
4.34. Электрическая работа определяется соотношением

$$W_{\text{э}} = nF\Delta\varphi$$

Для элемента Даниеля—Якоби $n = 2$ и $W_{\text{э}} = 212,7$ кДж/моль.

¹ Определение константы равновесия приведено в разд. 5.2.2

4.35. Все катионы элементов, стоящих правее, реагируют с простыми веществами элементов, стоящих левее. Например:



4.36. Окислительная способность увеличивается в ряду:



Восстановительная способность увеличивается в ряду:



4.37. Эта реакция — пример взаимодействия металла с катионами другого металла, находящимися в водном растворе (вытеснение одного металла из раствора другим). По значениям φ° можно сказать, что окисленная форма Cu^{2+} (окислительно-восстановительной пары Cu^{2+}/Cu) будет проявлять окислительные свойства, а восстановленная форма Fe (окислительно-восстановительной пары Fe^{2+}/Fe) будет вести себя как восстановитель и окисляться до Fe^{2+} .

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = +0,337 - (-0,440) = 0,777 \text{ В} > 0$$

4.38. Эта реакция возможна потому, что

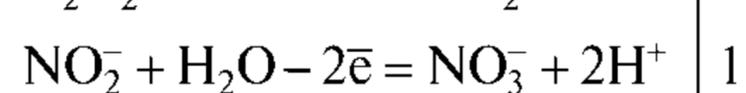
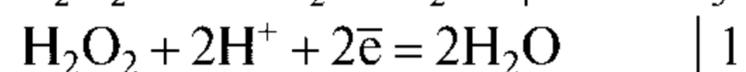
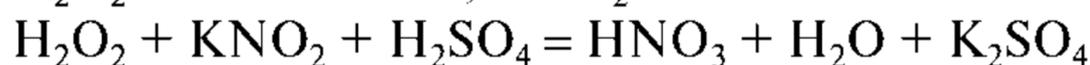
$$\begin{aligned} \Delta\varphi^\circ &= \varphi^\circ([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) - \varphi^\circ([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}) = \\ &= -0,764 - (-1,260) = 0,496 \text{ В} > 0 \end{aligned}$$

4.39. Запишем для каждого вещества полуреакции окисления и восстановления:

Вещество	Полуреакции окисления и восстановления	Функция вещества	φ° , В
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	Окислитель	1,764
	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	Восстановитель	0,694
KNO_2	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Окислитель	1,00
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	Восстановитель	0,93

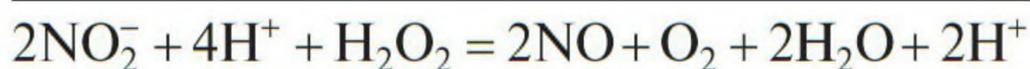
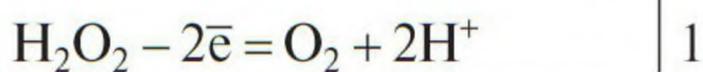
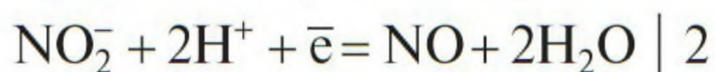
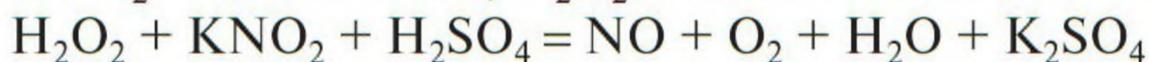
Видно, что оба вещества обладают окислительно-восстановительной амфотерностью. Поэтому возможны два варианта их взаимодействия.

1) H_2O_2 — окислитель, KNO_2 — восстановитель:



$$\Delta\varphi_1^\circ = \varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 1,764 - 0,930 = 0,744 \text{ В} > 0$$

2) KNO_2 — окислитель, H_2O_2 — восстановитель.



$$\Delta\varphi_2^\circ = \varphi^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) - \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,004 - 0,694 = 0,310 \text{ В} > 0$$

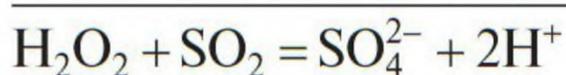
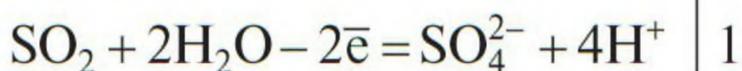
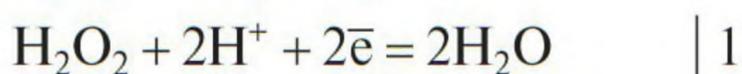
$\Delta\varphi_1^\circ > \Delta\varphi_2^\circ$, поэтому взаимодействие проходит по первому варианту и $-\Delta_r G_1^\circ > -\Delta_r G_2^\circ$.

Для обеих реакций энергия Гиббса отрицательна, но по абсолютному значению $|\Delta_r G_1^\circ| > |\Delta_r G_2^\circ|$.

Проанализируем аналогичным образом взаимодействие H_2O_2 с SO_2 в кислой среде:

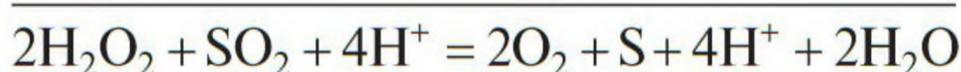
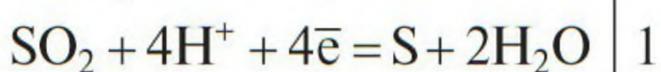
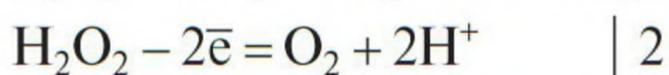
Вещество	Полуреакции	Функция вещества	$\varphi^\circ, \text{В}$
SO_2 (водн. р-р)	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	Окислитель	0,450
Кислая среда	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	Восстановитель	0,161

1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$



$$\Delta\varphi_1^\circ = \varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 1,764 - 0,161 = 1,603 \text{ В} > 0$$

2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = 2\text{O}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$



$$\Delta\varphi_2^\circ = \varphi^\circ(\text{SO}_2/\text{S}) - \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,450 - 0,694 = -0,244 \text{ В} < 0$$

Для второй реакции $\Delta\varphi^\circ < 0$, следовательно, в стандартных условиях реакция в прямом направлении не идет. Таким образом, в стандартных условиях в кислой среде при взаимодействии между H_2O_2 и SO_2 пероксид H_2O_2 — окислитель, а SO_2 (водн. р-р) — восстановитель.

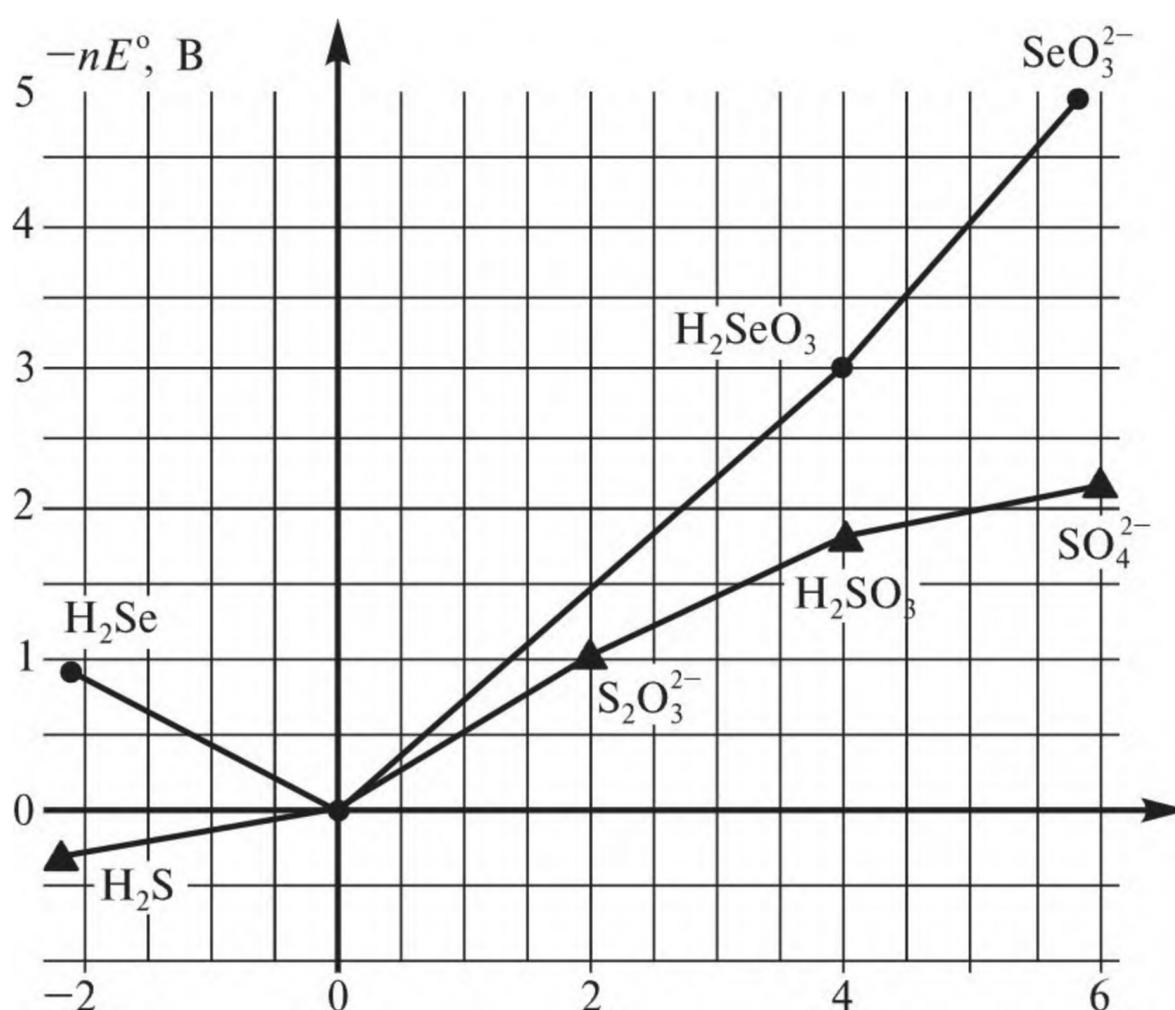
4.40. Рассмотрим соответствующие полуреакции:



$$3\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = \varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + 2\varphi^\circ(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$$

$$\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ В}$$

4.41. Обратимся к диаграммам Фроста для серы и селена.



По наклону линий на диаграмме Фроста видно, что окислительная способность селенистой кислоты выше, чем сернистой:

$$\varphi^\circ(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}) > \varphi^\circ(\text{SO}_2/\text{S})$$

Можно предсказать также возможные продукты взаимодействия оксида серы(IV) с селенистой кислотой. Оба соединения могут быть как окислителями, так и восстановителями. Однако селенистая кислота — более сильный окислитель, поэтому:



Продукт восстановления селенистой кислоты — селен, у селена наиболее устойчива нулевая степень окисления (что соответствует минимуму на диаграмме Фроста). Сравнивая наклон прямых на диаграмме Фроста, можно также сделать следующие выводы:

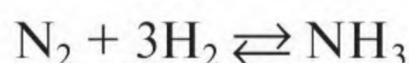
- окислительная способность серной кислоты меньше, чем сернистой, а селеновой больше, чем селенистой;
- у обоих элементов самые устойчивые формы — их простые вещества;
- H_2Se — более сильный восстановитель, чем H_2S (так как отрицательный наклон отрезка, соединяющего формы $\text{H}_2\text{Se}^{-\text{II}}$ и Se^0 , больше, чем у соответствующего отрезка на диаграмме Фроста для серы).

К главе 5

5.1. Пример необратимой реакции — железо и сера при умеренном нагревании реагируют с образованием сульфида железа(II). Продукт реакции при таких условиях устойчив и практически не разлагается на железо и серу.



Пример обратимой реакции — синтез аммиака (прямая и обратная реакции протекают одновременно).



При 200 атм и 400 °С достигается максимальное (36% по объему) содержание NH_3 в реакционной смеси. При дальнейшем повышении температуры равновесие смещается влево (идет реакция, обратная синтезу) и объемная доля аммиака в смеси уменьшается.

5.2. Состав любой равновесной системы не зависит от способа ее получения. Можно нагревать стехиометрическую смесь газообразных водорода и иода или взять чистый иодоводород — результат будет одинаковый: и в том и в другом случае образуется равновесная смесь одного и того же состава трех веществ H_2 , I_2 и HI . Может показаться, что в такой системе не происходят химические превращения, однако на самом деле в ней постоянно идут прямая и обратная реакции.

5.3. Чем меньше концентрация вещества, тем ниже его химический потенциал. Итак, молекулы обоих газов, смешиваясь, перемещаются таким образом, чтобы понизить химический потенциал.

5.4. Возьмем стакан воды и стакан с кубиками льда. Выше 0 °С у молекул жидкой воды химический потенциал более низкий, чем у льда. Лёд тает, понижая свой химический потенциал. Ниже 0 °С у льда более низкий химический потенциал, поэтому, наоборот, кубики льда растут. При 0 °С химический потенциал жидкой воды и льда одинаков, следовательно, кубики льда не будут ни расти, ни таять; система находится в состоянии равновесия.

5.5. Для реакции синтеза метанола:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}) = -134,20 - (-155,41) = 21,21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8,3145 \cdot 298,15}\right) = 6,09 \cdot 10^{-3}$$

5.6. Запишем выражение для энергии Гиббса реакции.

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \Delta \ln p = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Объемные доли газообразных веществ:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6}{9}; \quad \chi_{\text{H}_2} = \frac{3}{9}$$

Давления газообразных веществ (в атм):

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot \frac{6}{9}; \quad p_{\text{H}_2} = 1 \cdot \frac{3}{9}$$

$$\Delta_r G = -8,31 \cdot 460 \ln 0,0655 + 8,31 \cdot 460 \ln \frac{6 \cdot 9}{9 \cdot 3} = 13069 \text{ Дж}$$

Следовательно, реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении.

5.7. Рассчитаем значения ξ_{\min} и ξ_{\max} , соответствующие наиболее полному протеканию реакции в обратном (справа налево) и прямом (слева направо) направлениях.

$$\xi_{\min} = -n^0(\text{HCl})/v(\text{HCl}) = -4/3 \text{ моль}$$

$$\xi_{\max} = n^0(\text{CH}_4)/v(\text{CH}_4) = n^0(\text{Cl}_2)/v(\text{Cl}_2) = 1 \text{ моль}$$

5.8. Производные $(\partial \xi(\tau)/\partial \tau)_{P,T}$ и $(\partial \xi(\tau)/\partial \tau)_{T,V}$ (где τ — время) определяют скорость v химической реакции. По мере протекания реакции ее скорость уменьшается и в состоянии химического равновесия становится равной нулю. Обменные реакции между ионами, особенно разноименно заряженными (например, при реакции нейтрализации), часто протекают настолько быстро, что их скорость измерить невозможно; однако скорость многих реакций, особенно с участием органических веществ, вполне измерима. Скорость реакции и ее механизм (в частности, установление стадии, определяющей скорость) — главные задачи, которые изучает кинетика. Именно изучение скорости реакций привело к представлениям о химическом равновесии как состоянии, в котором скорости прямой и обратной реакций равны (еще без использования величины ξ).

5.9. Если тепловой эффект реакции известен, можно, зная константу равновесия K при определенной температуре, найти множитель C и вычислять K при других температурах.

5.10. Если тепловой эффект реакции неизвестен, по двум значениям константы равновесия (при температурах T_1 и T_2) можно найти с помощью уравнения Вант-Гоффа приближенное значение ΔH в интервале температур от T_1 до T_2 .

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp \left[-\frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right]$$

5.11. Это распространенное утверждение не вполне точно. Во-первых, в нем не указывается первоначальное состояние, смещение от которого следует рассматривать. Во-вторых, о смещении (сдвиге) равновесия принято говорить, когда оба состояния системы — начальное и конечное — равновесны, а начальное состояние с $P^\circ = 1$ неравновесно.

5.12. Представим себе, что мы экспериментально изучаем состояния химического равновесия реакции и постепенно повышаем концентрации исходных веществ. При концентрациях выше предельной константа K вовсе не постоянная, поэтому не может быть условием равновесия. Необходимы уточнения закона действующих масс.

Дело в том, что при увеличении концентраций всех участвующих в реакции веществ состояние системы заметно изменяется (по сравнению с состоянием при очень малых концентрациях, т. е. в области предельно разбавленных растворов). При низких концентрациях частицы растворенных веществ (ионы или молекулы) взаимодействуют только с молекулами растворителя — со своим ближайшим окружением. При увеличении концентрации раствора любой ион притягивает к себе ионы противоположного знака, что понижает его энергию и делает его менее реакционноспособным. При более высоких концентрациях изменяется также энергия взаимодействия растворенных веществ с растворителем.

Эти факторы можно учесть, умножив концентрацию каждого иона на так называемый «коэффициент активности» γ . Этот множитель ввел в 1907 г. американский физикохимик Льюис¹. Использование коэффициентов активности позволяют сохранить математическую формулу закона действующих масс. Произведение концентрации вещества на его коэффициент активности, также по предложению Льюиса, назвали «термодинамической активностью» или, для краткости, просто «активностью».

Для процессов, происходящих в газовой фазе, химическое равновесие чаще описывают с помощью константы равновесия K_p , сохраняющей постоянное значение только при низких давлениях, когда смесь газов ведет себя как идеальный газ: в разреженном газе любого состава взаимодействие между молекулами очень слабое, так как оно происходит только при редких столкновениях молекул друг с другом. При повышении давления частота столкновений возрастает, и газ перестает вести себя как идеальный. Льюис предложил заменить парциальное давления компонента газовой смеси другой величиной, названной им «летучестью» и учитывающей отклонения свойств реальной газовой смеси от идеального поведения. Это позволило оставить неизменной математическую формулу закона действующих масс для реакций с участием газов.

¹ ЛЬЮИС Гилберт Ньютон (1875—1946) — американский физикохимик. Известен работами по химической термодинамике и теории строения вещества. Предложил и развил (1912—1916) электронную теорию химической связи.

5.13. Запишем выражения для констант равновесия:

$$K_c(\text{I}) = \frac{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2}$$

$$K_c(\text{II}) = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

и выразим равновесные концентрации CO и SO₃:

$$[\text{CO}] = \frac{\sqrt{K_c(\text{I})[\text{CO}_2]^2}}{\sqrt{[\text{O}_2]}}$$

$$[\text{SO}_3] = \sqrt{K_c(\text{II})[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

Подставим концентрации в выражение для $K_c(\text{III})$:

$$K_c(\text{III}) = \frac{[\text{SO}_3][\text{CO}]}{[\text{SO}_2][\text{CO}_2]} = \frac{\sqrt{K_c(\text{II})[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} \sqrt{K_c(\text{I})[\text{CO}_2]^2}}{\sqrt{[\text{O}_2]}[\text{SO}_2][\text{CO}_2]} = \sqrt{K_c(\text{I})K_c(\text{II})}$$

Если рассматривать уравнения реакций как математические выражения, можно показать, что при сложении уравнений реакций соответствующие константы равновесия перемножаются, т. е. константа равновесия суммарной реакции равна произведению констант. При вычитании уравнений реакций (т. е. при учете протекания обратной реакции) константа равновесия результирующей реакции равна отношению двух констант равновесия. Если уравнение реакции умножают на некоторый множитель, то константу равновесия надо возвести в степень, равную этому числу. В рассматриваемом примере сумма первых двух уравнений равна удвоенному третьему уравнению:

$$(I) + (II) = 2(III)$$

Поэтому произведение констант равновесия для первых двух уравнений равно квадрату константы равновесия третьего уравнения.

$$K_c(\text{I}) \cdot K_c(\text{II}) = K_c(\text{III})^2$$

Это несложно проверить, подставив в выражения для константы соответствующие равновесные концентрации.

$$K_c(\text{III}) = \frac{[\text{SO}_3][\text{CO}]}{[\text{SO}_2][\text{CO}_2]} = \sqrt{\frac{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2}} \sqrt{\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}} = \sqrt{K_c(\text{I})K_c(\text{II})}$$

5.14. На начальном этапе изучения химии часто ограничиваются случаем $V = \text{const}$, так как при $p = \text{const}$ расчет усложняется: концентрации веществ изменяются не только из-за протекания реакции, но и вследствие изменения объема (в промышленности это встречается часто, поскольку

реакции с участием газов всегда проводят в проточных реакторах непрерывного действия).

а) Для решения подобных задач удобно использовать так называемый «табличный метод». Составим следующую таблицу:

Компонент В Концентрация, моль/л	PCl_5	PCl_3	Cl_2
c_0	1,2	0	0
Δc	x	x	x
[В]	$1,2 - x$	x	x

Используем равновесные концентрации из таблицы при записи закона действующих масс:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{x^2}{1,2 - x} = 0,04$$

Решив квадратное уравнение, найдем изменение концентрации:

$$\Delta c = x = 0,2 \text{ моль/л}$$

Второй корень уравнения $x = -0,24$ моль/л не имеет смысла.

Таким образом, $[\text{PCl}_5] = 1,0$ моль/л; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,2$ моль/л. Степень превращения PCl_5 (полнота разложения):

$$[\text{PCl}_5] - [\text{PCl}_5]/c_0(\text{PCl}_5) = 1 - 1/1,2 = 0,1667 \text{ или } 16,67\%$$

б) Пусть x — равновесная концентрация PCl_3 (и Cl_2). Поскольку для смеси газов

$$p = nRT \sum c_i$$

Условие $p = \text{const}$ требует, чтобы сумма концентраций на входе в реактор и на выходе из него не изменялась. Поэтому

$$c_0(\text{PCl}_5) = 1,2 = [\text{PCl}_5] + 2x$$

$$[\text{PCl}_5] = 1,2 - 2x$$

$$x^2/(1,2 - 2x) = K_c = 0,04$$

(т. е. условие равновесия по сравнению со случаем $V = \text{const}$ изменилось).

$$x = [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,1827 \text{ моль/л}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0,8346 \text{ моль/л}$$

Таким образом, объем смеси увеличился. Изменение объема можно найти, используя уравнение материального баланса по фосфору.

$$c_0(\text{PCl}_5) \cdot V_0 = [\text{PCl}_5] \cdot V + [\text{PCl}_3] \cdot V$$

где V_0 и V — начальный и равновесный объемы соответственно.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{c_0(\text{PCl}_5)}{[\text{PCl}_5] + [\text{PCl}_3]}$$

Доля непрореагировавшего пентахлорида фосфора:

$$[\text{PCl}_5] \frac{V}{c_0(\text{PCl}_5)V_0} = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_5] + [\text{PCl}_3]} = 0,8204 = 82,04\%$$

Полнота разложения PCl_5 (степень превращения) ξ составила 17,96% (что заметно больше, чем при проведении реакции при постоянном объеме). В рассматриваемом примере давление (в паскалях, Па), при котором проводится реакция, составляет

$$p = c_0(\text{PCl}_5)RT = (1,2 \cdot 10^3) \cdot 8,31T$$

т. е. при $T = 400$ К соответствует $39,89 \cdot 10^5$ Па или ≈ 40 атм (размерность концентрации моль/м³); в стеклянной аппаратуре при таком давлении работать нельзя.

5.15. Используем табличный метод:

Компонент В	NO_2	NO	O_2
Концентрация, моль/л			
c_0	?	0	0
Δc	$2x$	$2x$	x
[В]	$c_0 - 2x$	$2x$	$x = 0,2$

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,4^2 \cdot 0,2}{(c_0 - 0,4)^2} = 12,8$$

Отсюда $c_0(\text{NO}_2) = 0,45$ моль/л. Разложилось $0,4/0,45 = 0,889$, или 88,9%, первоначального количества диоксида азота.

5.16. Рассмотрим реакцию синтеза аммиака. При повышении давления, например, в 2 раза объем системы уменьшается вдвое, а концентрации всех трех газов, наоборот, вдвое увеличиваются. При этом числитель дроби, соответствующей условию равновесия, увеличивается в 4 раза, а знаменатель — в 16 раз, т. е. дробь уменьшается, и равновесие нарушается. По мере приближения к новому равновесному состоянию величина P увеличивается до тех пор, пока не станет равной константе равновесия (которая сохранила прежнее значение). Согласно принципу Ле Шателье, увеличение P соответствует смещению равновесия вправо. Однако принцип Ле Шателье качественный и позволяет определить лишь направление смещения равновесия, но не степень этого смещения. Для количественных расчетов необходимо использовать закон действующих масс.

5.17. Да, может. При $p = \text{const}$ добавление N_2 к равновесной смеси N_2 , H_2 и NH_3 , в которой мольная доля азота превышает 50%

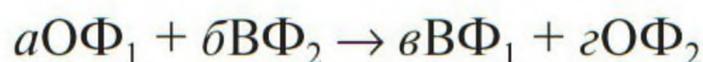
$$\chi(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2) + n(\text{NH}_3)} > 0,5$$

сопровождается сдвигом равновесия не в сторону образования аммиака (как этого следовало бы ожидать по принципу Ле Шателье), а в обратном направлении. Дело в том, что введение азота вызывает уменьшение концентрации водорода, которая входит в условие равновесия в третьей степени:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

и ее уменьшение «перевешивает» увеличение концентрации азота и уменьшение концентрации аммиака, которые способствовали бы сдвигу равновесия вправо.

5.18. Уравнение Нернста можно использовать для расчета потенциала электрода, на котором протекает полуреакция восстановления.



$$a\text{O}\Phi_1 + n\bar{e} \rightarrow b\text{B}\Phi_1; \quad \varphi_1 = \varphi_1^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{(\text{O}\Phi_1)^a}{(\text{B}\Phi_1)^b}$$

$$z\text{O}\Phi_2 + n\bar{e} \rightarrow b\text{B}\Phi_2; \quad \varphi_2 = \varphi_2^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{(\text{O}\Phi_2)^z}{(\text{B}\Phi_2)^b}$$

Если в реакции участвуют ионы, определяющие среду раствора (например, катионы оксония), для расчета окислительно-восстановительного потенциала сопряженной пары можно воспользоваться следующим соотношением:

$$\varphi = \varphi_{\text{pH}=0}^\circ + \frac{0,05917}{n} \lg \frac{(\text{O}\Phi)}{(\text{B}\Phi)} - \frac{h}{n} 0,05917 \text{ pH}$$

где n — число электронов, h — число протонов (для полуреакции, протекающей в кислой среде при $\text{pH} \sim 0$).

5.19. Если в электродной полуреакции восстановления участвуют ионы среды (H^+ , OH^-), их концентрации присутствуют под знаком логарифма в уравнении Нернста для каждой окислительно-восстановительной пары. Для полуреакции восстановления перманганат-иона в кислой среде



уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}} = \varphi^\circ + \frac{0,0591}{5} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-}}{c_{\text{Mn}^{2+}}} - \frac{8 \cdot 0,0591}{5} \text{pH} =$$

$$= \varphi^\circ + 0,0118 \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-}}{c_{\text{Mn}^{2+}}} - 0,0946 \text{pH}$$

Как видно из уравнения, значение окислительно-восстановительного потенциала полуреакции зависит от кислотности среды.

Проследим, как меняется окислительно-восстановительный потенциал полуреакции восстановления MnO_4^- до Mn^{2+} в кислой среде с увеличением концентрации ионов H^+ (концентрации остальных ионов 1 моль/л):

$c(\text{H}^+)$, моль/л	1	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}
pH	0	1	3	5
φ , В	1,531	1,436	1,247	1,058

Заметно, что с увеличением концентрации ионов H^+ увеличивается значение окислительно-восстановительного потенциала, т. е. и окислительная способность перманганат-иона.

Проследим влияние концентрации окисленной и восстановленной форм на величину φ (при pH \sim 1). Рассчитаем φ при $c(\text{MnO}_4^-) = 1$ моль/л и $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,001$ моль/л:

$$\varphi = 1,531 - 0,0118 \lg \frac{10^{-3}}{1} - 0,0946 \cdot 1 = 1,472 \text{ В}$$

При $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = 1$ моль/л электродный потенциал $\varphi = 1,436$ В. Таким образом, увеличение концентрации восстановленной формы (или уменьшение концентрации окисленной формы) способствует уменьшению окислительно-восстановительного потенциала системы, т. е. окислительной способности перманганат-иона.

5.20. Запишем полуреакцию восстановления селенат-аниона до селенит-аниона в щелочной среде:



Уравнение Нернста для такой системы:

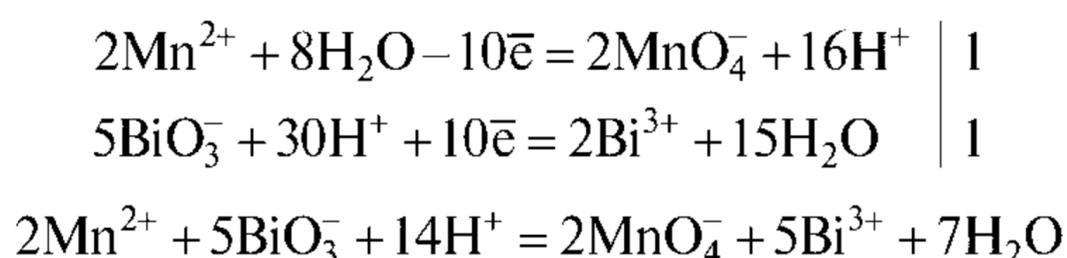
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{c_{\text{SeO}_4^{2-}}}{c_{\text{SeO}_3^{2-}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2}$$

Рассчитаем значения φ при концентрациях селенат- и селенит-ионов 1 моль/л и различных значениях pH.

$c(\text{OH}^-)$, моль/л	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}	1
pH	9	11	13	14
φ , В	0,346	0,227	0,11	0,05

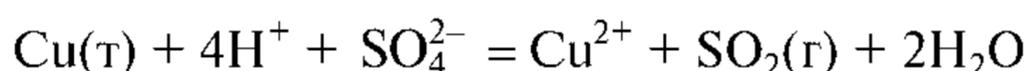
Видно, что с увеличением pH потенциал электрода φ уменьшается, следовательно, восстановительные свойства селенит-иона возрастают.

5.21. При проведении окислительно-восстановительной реакции следует учитывать влияние среды на обе полуреакции. При взаимодействии NaBiO_3 с MnSO_4 :



Как видно из суммарного ионного уравнения, кислая среда (избыток H^+) способствует протеканию этой ОВР.

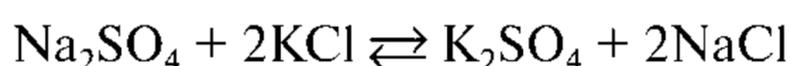
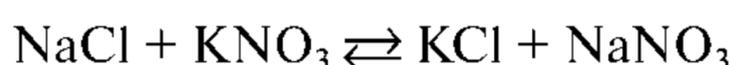
5.22. Рассмотрим уравнение реакции в ионном виде:



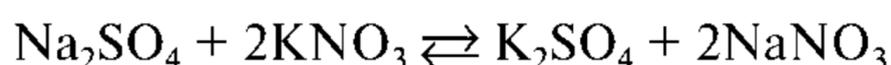
Для этой реакции $\Delta\varphi^\circ = -0,179$ В. Поэтому в стандартных условиях, когда $[\text{H}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1$ моль/л, а давление SO_2 1 атм, эта реакция протекает в обратном направлении — диоксид серы восстанавливает катион Cu^{2+} до металлической меди. Если увеличить концентрацию H^+ (используя концентрированный раствор серной кислоты) и по мере протекания реакции удалять газообразный продукт (SO_2), $\Delta\varphi \gg 0$ и реакцию удастся провести в прямом направлении. Однако при малых положительных значениях $\Delta\varphi$, когда система близка к равновесию, скорость реакции чаще всего невелика; ее можно увеличить при нагревании реакционной смеси (что почти не влияет на величину окислительно-восстановительных потенциалов).

5.23. Вода в равновесии со льдом (а) образует двухфазную систему; твердая соль в равновесии с ее насыщенным водным раствором и паром (б) — трехфазную систему. Газовые смеси (в), как правило, образуют одну фазу (при высоких давлениях они могут расслаиваться, образуя две фазы).

5.24. Система содержит семь веществ. В ней могут идти две независимые реакции обмена:



Третью возможную реакцию обмена

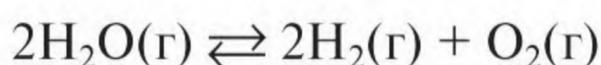


уже нельзя считать независимой, так как уравнение этой реакции получается при сложении уравнений двух первых реакций. Следовательно, в этой системе число компонентов

$$K = 7 - 2 = 5$$

Этот результат не изменится, даже если учесть все образующиеся в этой системе вещества — кристаллогидраты или другие вещества, так как одновременно с каждым новым веществом в выражение для расчета K будет добавляться реакция образования этого вещества.

5.25. В этой системе существуют два независимых компонента (H_2O и O_2 , H_2O и H_2 или H_2 и O_2); состав третьего компонента определяется из уравнения:



Если указаны дополнительные условия, число компонентов уменьшается до единицы. Например, если водород и кислород образуются только из воды, можно записать еще одно дополнительное уравнение связи, которое отражает равновесный состав газовой смеси.

$$p(\text{H}_2) = 2p(\text{O}_2)$$

5.26. Плотность воды $\rho_{\text{воды}} = 1 \text{ г/см}^3$, плотность льда $\rho_{\text{льда}} = 1,091 \text{ г/см}^3$, молярная масса воды $M = 18 \text{ г/моль}$.

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{фп}} &= M/\rho_{\text{воды}} - M/\rho_{\text{льда}} = 18/1,091 - 18/1 = -1,501 \text{ см}^3/\text{моль} = \\ &= -1,501 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \end{aligned}$$

Энтальпия плавления льда $\Delta H_{\text{фп}} = 6,009 \text{ кДж/моль}$, температура фазового перехода $T_{\text{фп}} = 273 \text{ К}$. По уравнению Клапейрона

$$\begin{aligned} dp/dT &= -(6,009 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}) / (273 \text{ К} \cdot 1,501 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}) = \\ &= -146,6 \cdot 10^5 \text{ Па/К} \end{aligned}$$

Таким образом, при температуре $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ для плавления льда необходимо давление 1460 атм. Такой нагрузки лёд не выдержит. Следовательно, рассматриваемое предположение не соответствует действительности. Реальная же причина плавления льда под коньком — теплота, выделяемая при трении.

5.27. Для мольной энтропии испарения можно записать:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{кип}} = S_{\text{пар}} - S_{\text{жидк}}$$

Поскольку $S_{\text{пар}} \gg S_{\text{жидк}}$, можно полагать $\Delta S_{\text{исп}} \approx S_{\text{пар}}$. Пар в некотором приближении можно считать идеальным газом. Тогда мольная энтропия испарения жидкости при температуре кипения окажется примерно постоянной. Согласно так называемому «правилу Трутона¹», мольная энтропия испарения любой жидкости $\sim 88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, если при испарении

¹ ТРУТОН Фредерик Томас (1863—1922) — ирландский физик. Сформулировал правило, носящее его имя. Известен также экспериментами по определению скорости Земли.

жидкости не происходит ассоциации или диссоциации молекул. Для соединений, образующих водородные связи (вода, спирты, амины), молярная энтропия испарения > 88 Дж/(моль · К).

Правило Трутона позволяет по известной температуре кипения определить энтальпию испарения жидкости, а затем по уравнению Клаузиуса — Клапейрона определить положение линии моновариантного равновесия жидкость—пар на фазовой диаграмме.

Согласно правилу Трутона, $\Delta S_{\text{исп}} = 88$ Дж/(моль · К)

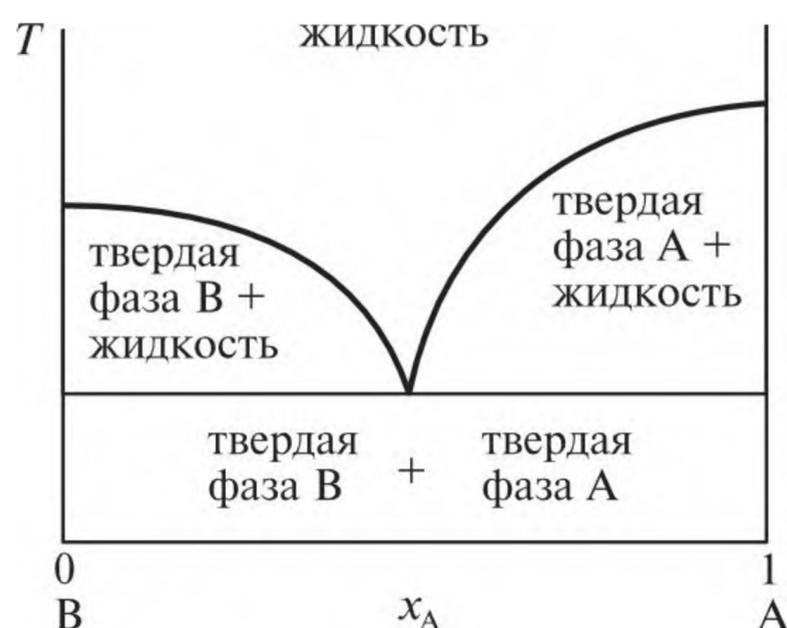
$$\Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{кип}}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 88 \cdot (35,6 + 273) = 27,16 \text{ кДж/моль}$$

Это значение $\Delta H_{\text{исп}}$ почти совпадает со справочным (26,6 кДж/моль).

Применим уравнение Клаузиуса — Клапейрона: учитывая, что температура кипения эфира равна 308,6 К (при давлении паров 1 атм), получим, что при температуре 298 К (25 °С) давление паров эфира 0,25 атм.

5.28. Правильная фазовая диаграмма:



5.29. При кристаллизации эвтектики одновременно выделяются мелкие кристаллы обоих компонентов (что соответствует рис. б).

5.30. Азеотропная смесь воды и этилового спирта содержит 95,57% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и кипит при температуре 78,15 °С. Разделить ее на фракции путем перегонки невозможно.

5.31. Если Fe^{3+} восстановить до Fe^{2+} , изоморфизм устраняется, и коэффициент очистки достигает 100.

К главе 6

6.1. Молярность (М) — это условное обозначение молярной концентрации (при цифре); часто используют также размерность моль/л.

$$\begin{aligned} c(\text{Na}_2\text{S}) &= n(\text{Na}_2\text{S}) / V_{\text{р-р}} = m(\text{Na}_2\text{S}) \rho(\text{р-р}) / \{M(\text{Na}_2\text{S}) \cdot m(\text{р-р})\} = \\ &= w(\text{Na}_2\text{S}) \cdot \rho(\text{р-р}) / M(\text{Na}_2\text{S}) = 0,06 \cdot 1067 / 78,05 = 0,82 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Концентрация (молярность) раствора Na_2S 0,82 М.

6.2. При упаривании раствора масса растворенного вещества m (NaCl) не изменяется, а масса раствора m' (р-р) уменьшается на массу выпаренной воды m (H₂O).

$$m(\text{NaCl}) = w'(\text{NaCl}) \cdot m'(\text{р-р}) \quad m''(\text{р-р}) = m'(\text{р-р}) - m(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{NaCl}) = w''(\text{NaCl}) \cdot m''(\text{р-р}) = w''(\text{NaCl}) \cdot [m'(\text{р-р}) - m(\text{H}_2\text{O})]$$

Отсюда

$$w'(\text{NaCl}) \cdot m'(\text{р-р}) = w''(\text{NaCl}) \cdot [m'(\text{р-р}) - m(\text{H}_2\text{O})]$$

После математических преобразований:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= m'(\text{р-р}) \cdot [w''(\text{NaCl}) - w'(\text{NaCl})] / w''(\text{NaCl}) = \\ &= 200 \cdot [0,11 - 0,05] / 0,11 = 109,1 \text{ г} \end{aligned}$$

6.3. Растворимость газов в справочных таблицах обычно указывается как объем газа, измеренным при парциальном давлении газа 101325 Па (1 атм) и 0 °С, т. е. при нормальных условиях.

Рассчитаем растворимость (моль/л) аргона в воде при его давлении 1 атм и указанных в условии температурах.

$$c = \frac{V_S \cdot 10^{-2}}{V_M}$$

$$c(0 \text{ °С}) = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$c(20 \text{ °С}) = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$c(50 \text{ °С}) = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

6.4. Масса полученного дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна разности его содержаний в насыщенных растворах при 80 и 20 °С. Для температуры растворения (80 °С):

$$w^{80} = \frac{m_B^{80}}{m_B^{80} + m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$m_B^{80} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot w^{80}}{1 - w^{80}}$$

$$m_B^{80} = \frac{250 \cdot 0,422}{1 - 0,422} = 182,5 \text{ г}$$

Для температуры кристаллизации (20 °С):

$$w^{20} = \frac{m_B^{20}}{m_B^{20} + m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$m_B^{20} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot w^{20}}{1 - w^{20}}$$

$$m_{\text{B}}^{20} = \frac{250 \cdot 0,111}{1 - 0,111} = 31,2 \text{ г}$$

$$m_{\text{B}} = m_{\text{B}}^{80} - m_{\text{B}}^{20}$$

$$m_{\text{B}} = 182,5 - 31,2 = 151,3 \text{ г}$$

Масса $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, выделившееся из раствора при охлаждении, 151,3 г.

6.5. Понижение давления пара, согласно первому закону Рауля, определяется по формуле:

$$\Delta p = p_0 \cdot x$$

$$\Delta p = 3166 \cdot 0,0155 = 49,22 \text{ Па}$$

Следовательно, давление пара воды над раствором:

$$p = 3166 - 49,22 = 3116,8 \text{ Па}$$

6.6. Согласно следствию из первого закона Рауля, повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. Следовательно, повышение моляльности в 2,5 раза приведет к увеличению разности температур кипения (также в 2,5 раза), причем температура кипения повысится.

Аналогично, понижение температуры плавления (замерзания) раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. Таким образом, повышение моляльности в 2,5 раза вызовет увеличение разности температур замерзания в 2,5 раза; температура фазового перехода при этом понизится.

6.7. Величина осмотического давления может быть весьма значительной. Например, в деревьях сок под действием осмотического давления поднимается от корней до самого верха. Но в дереве движение концентрированного раствора (сока) ничем не ограничено. Если же концентрированный раствор находится в замкнутом пространстве, например в клетке крови, осмотическое давление может привести к разрыву клеточной стенки. Именно по этой причине лекарства, предназначенные для введения в кровяное русло (внутривенно, методом инфузии), растворяют в изотоническом растворе (0,9%-й раствор хлорида натрия), который уравнивает осмотическое давление, создаваемое клеточной жидкостью. Если вводимые в кровь лекарственные препараты растворить в воде (а не в изотоническом растворе NaCl), то, попадая в кровь, вода понижает содержание солей в крови и под действием осмотического давления на клеточные мембраны (оболочки) произошел бы их разрыв (разрушение) — вода хлынет в клетку. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия, вода из клеток будет выходить наружу, и клетки сожмутся.

6.8. Осмотическое давление растворов неэлектролитов вычисляют по формуле

$$\pi = cRT \quad \text{или} \quad \pi = RT \cdot m / (M \cdot V)$$

Подставив заданные значения, получим:

$$\pi = 8,31 \cdot 293 \cdot 16 / (342 \cdot 0,366) = 311 \text{ кПа, или } 3,11 \text{ атм}$$

К главе 7

7.1. Поскольку NaCl и AlCl₃ — электролиты, осмотическое давление растворов этих веществ рассчитывают по формуле

$$\pi = icRT$$

Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации α :

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

где n — число ионов, образующихся при диссоциации электролита.

Для AlCl₃ $n = 4$, для NaCl $n = 2$; если условно принять, что величина α для них одинакова, можно записать, что $i(\text{AlCl}_3) > i(\text{NaCl})$.

Следовательно, $\pi(\text{AlCl}_3) > \pi(\text{NaCl})$.

7.2. Количество растворенного вещества:

$$n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) / M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 55,35 / 261 = 0,212 \text{ моль}$$

Молярная концентрация этого раствора:

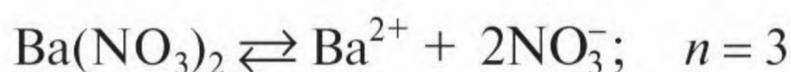
$$m = n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) / m(\text{H}_2\text{O}) = 0,212 / 0,5 = 0,424 \text{ моль/кг}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEm$$

$$i = \Delta T_{\text{кип}} / (Em) = (100,466 - 100) / (0,424 \cdot 0,52) = 2,12$$

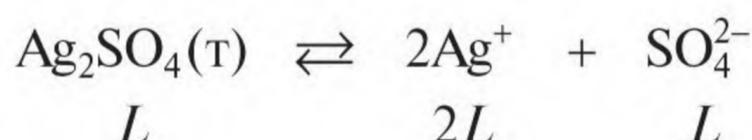
Рассчитаем степень диссоциации α .

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1)$$



$$\alpha = (2,12 - 1) / (3 - 1) = 0,56, \text{ или } 56\%$$

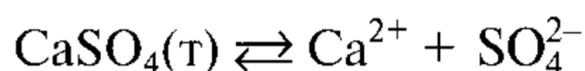
7.3. Уравнение фазового (гетерогенного) равновесия:



$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (2L)^2 L = 4L^3$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

7.4. Уравнение фазового равновесия:



$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = c^2$$

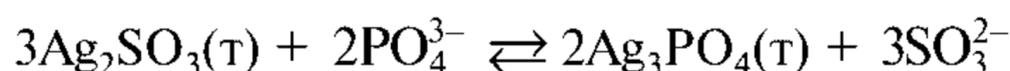
$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n}{c} = \frac{m}{M \cdot c} = \frac{m}{M \sqrt{\text{ПР}}} = 0,92 \text{ л}$$

7.5. Для решения задачи необходимо проверить, выполняется ли условие выпадения осадка. При сливании двух растворов равного объема концентрации реагирующих веществ в конечном растворе уменьшатся в 2 раза по сравнению с исходными растворами.

$$\frac{1}{2}c_0(\text{Ag}^+) \cdot \frac{1}{2}c_0(\text{Cl}^-) = 2,5 \cdot 10^{-7} > \text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Осадок выпадает.

7.6. Запишем уравнение реакции.



Константа равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]^3}{[\text{PO}_4^{3-}]^2}$$

Подставив выражения для ПР соответствующих солей

$$\text{ПР}_1 = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_3^{2-}] \quad \text{и} \quad \text{ПР}_2 = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]$$

получим:

$$K_c = \frac{(\text{ПР}_1)^3}{(\text{ПР}_2)^2} \approx \frac{(10^{-14})^3}{(10^{-18})^2} = 10^{-6} \ll 1$$

Таким образом, переосадить сульфит серебра(I) из фосфата легче, чем провести обратную реакцию.

Рассмотрим более подробно, при каких условиях возможно протекание прямой и обратной реакций. Если в рассматриваемой трехфазной системе произведение реакции $\text{П} < 10^{-6}$, самопроизвольные изменения в системе должны способствовать увеличению П , $\text{П} \rightarrow K_c$. Поэтому твердый сульфит серебра(I) переходит в твердый ортофосфат серебра(I). Если $\text{П} > 10^{-6}$, реакция пойдет в обратном направлении. Если исходное количество менее стабильной в этих условиях твердой соли невелико, она может полностью перейти в более стабильную; при этом система станет двухфазной. В этом случае термодинамически равновесная система не находится в состоянии химического равновесия, т. е. $\text{П} \neq K_c$.

Пусть имеется насыщенный раствор сульфита серебра(I), к которому мы постепенно добавляем ортофосфат натрия. Рассчитаем, при какой концентрации ортофосфата натрия начнется переосаждение. Начальная концентрация сульфит-иона:

$$c_0(\text{SO}_3^{2-}) = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_1}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Превращение в ортофосфат начнется при следующей концентрации фосфата:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_1}{4K_c}} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_1(\text{ПР}_2)^2}{4(\text{ПР}_1)^3} \cdot \frac{\text{ПР}_2}{2\text{ПР}_1}} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Аналогичным образом нетрудно показать, что обратный переход начнется при концентрации сульфита:

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}_1}{\sqrt{3\text{ПР}_2}} \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Итак, концентрация сульфита натрия для осаждения сульфата серебра меньше, чем концентрация фосфата для осаждения фосфата серебра, но эти величины настолько малы, что, на первый взгляд, любое из этих превращений, легко осуществить путем добавления ортофосфата или сульфита натрия. На самом деле это не так. Чтобы реально оценить возможность превращения одной твердой соли в другую, рассчитаем сначала, какое количество сульфита серебра(I) можно перевести в ортофосфат. Расчеты проведем для 0,1 М раствора ортофосфата натрия объемом 100 мл.

Представим себе, что вначале твердого сульфита серебра(I) достаточно много. При превращении ортофосфат-иона его концентрация уменьшается, а концентрация сульфит-иона увеличивается. Пусть $[\text{SO}_3^{2-}] = x$.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0,1 - \frac{2}{3}x$$

В состоянии равновесия

$$\frac{x^3}{\left(0,1 - \frac{2}{3}x\right)^2} = 10^{-6}$$

Решив это кубическое уравнение (например, методом подбора), можно найти, что $x \approx 2 \cdot 10^{-3}$, т. е. при добавлении 100 мл 0,1 М раствора ортофосфата натрия $2 \cdot 10^{-4}$ моль (~ 60 мг) исходной соли (сульфита) серебра(I) превратится в фосфат. Таким образом, Ag_2SO_3 полностью перейдет в Ag_3PO_4 , только если его исходная масса < 60 мг.

Если повысить концентрацию ортофосфата натрия в 10 раз (до 1 моль/л), сохранив прежний объем раствора, количество прореагировавшей соли

увеличится до 10^{-3} моль (около 300 мг), т. е. всего в 5 раз. Поэтому лучше увеличивать не концентрацию, а объем раствора, например добавлять 1 л 0,1 М раствора ортофосфата натрия. Тогда в ортофосфат серебра превратится ~600 мг сульфита серебра(I). Превращение твердого сульфита серебра(I) в твердый ортофосфат серебра(I) всегда «затруднено»: в реакцию вступает всего ~1% ортофосфата натрия и начавшееся превращение быстро прекращается. В то же время обратное превращение из твердого ортофосфата серебра(I) в твердый сульфит серебра(I) пройдет с участием всего введенного количества сульфита натрия. Это можно показать.

$$\frac{\left(c_0 - \frac{3}{2}y\right)^3}{y^2} = 10^{-6}$$

где c_0 — начальная концентрация сульфита натрия, y — равновесная концентрация ортофосфат-ионов.

$$y \approx \frac{2}{3}c_0$$

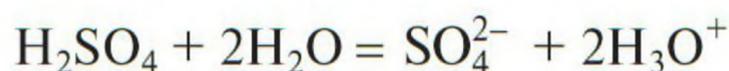
При решении этой задачи мы не учитывали возможность образования сульфитных комплексов серебра(I), т. е. существенно упростили рассматриваемый процесс.

7.7. Примеры реакций между кислотами и основаниями Льюиса:



7.8. Основные недостатки теории Усановича — слишком общий подход и недостаточная четкость формулировки понятий «кислота» и «основание». Эта теория позволяет отнести к кислотно-основным взаимодействиям все окислительно-восстановительные реакции, что нежелательно.

7.9. В разбавленных водных растворах серную кислоту относят к сильным двухосновным кислотам. Она подвергается необратимому протолизу.



$$c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(2c_0) = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

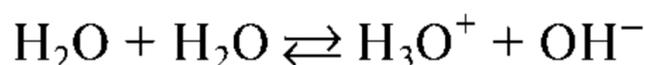
7.10. Сильная азотная кислота вступает в необратимую реакцию протолиза.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 11$$

Получается, что раствор кислоты имеет значение pH, характерное для щелочной среды. При такой низкой концентрации кислоты необходимо учитывать также процесс автопротолиза воды, в ходе которого образуются катионы оксония:



Концентрация катионов оксония, образующихся в этой реакции, $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Таким образом, в этом растворе азотной кислоты $\text{pH} \sim 7$.

Рассмотрим более общее решение этой задачи. Раствор в целом электронейтрален.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Решив это квадратное уравнение, получим

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_0}{2} + \sqrt{\frac{c_0^2}{4} + K_w}$$

В двух крайних случаях, т. е. при очень малых или достаточно больших c_0 , приходим к уже известным результатам:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} \quad \text{и} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = c_0$$

Условие электронейтральности выполняется в любых растворах электролитов и при решении задач всегда должно учитываться.

7.11. Решим задачу в общем виде с учетом обоих равновесий — протолиза слабой кислоты и автопротолиза воды. Условие электронейтральности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] + [\text{OH}^-]$$

Кроме того, выполняются условия равновесий:

$$K_a = \frac{[\text{X}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HX}]} \quad \text{и} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Таким образом, имеем четыре неизвестных $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{X}^-]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HX}]$ и всего три уравнения. Четвертое уравнение — материальный баланс по кислоте:

$$c_0(\text{HX}) = [\text{HX}] + [\text{X}^-]$$

Будем решать систему уравнений методом последовательного исключения неизвестных величин. Прежде всего можно исключить $[HX]$ из условия равновесия протолиза:

$$K_a = \frac{[X^-][H_3O^+]}{c_0 - [X^-]}$$

Остальные уравнения при этом не изменяются. Исключим далее из условия электронейтральности концентрацию $[OH^-]$, заменив ее на $K_w/[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = [X^-] + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Исключая из двух оставшихся уравнений концентрацию $[X^-]$, получим одно уравнение с одним неизвестным $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a c_0}{K_a + [H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Решение этого кубического уравнения достаточно трудоемко, поэтому ограничимся рассмотрением двух крайних случаев. При очень малых c_0 , т. е. в очень разбавленном растворе, почти в чистой воде, выполняется условие:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$$

Если пренебречь автопротолизом, можно записать:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0 - [H_3O^+]}$$

Степень протолиза слабой кислоты HX :

$$\alpha = [X^-]/c_0$$

Тогда из условия равновесия протолиза

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

При бесконечном разбавлении ($c_0 \rightarrow 0$) $[H_3O^+] \rightarrow 10^{-7}$ (25 °C) степень протолиза слабой кислоты α_∞ в предельно разбавленном растворе:

$$\alpha_\infty = \frac{K_a}{K_a + 10^{-7}}$$

Из этого уравнения следует, что степень протолиза даже при большом разбавлении отличается от единицы. Для большинства слабых кислот ($K_a \geq 10^{-5}$) отклонение α_∞ от единицы невелико (если $K_a = 10^{-5}$, то $\alpha_\infty = 0,99$; если $K_a = 10^{-4}$, то $\alpha_\infty = 0,999$ и т. д.). При $K_a = 10^{-7}$ предельная

степень протолиза составляет всего 0,5; для более слабых кислот степень протолиза меньше.

Все задачи на определение равновесного состава решают аналогичным образом. Сначала находят общее число подлежащих определению неизвестных концентраций. Затем составляют столько же независимых уравнений, содержащих определяемые концентрации. В число этих уравнений входят нелинейные в общем случае условия равновесия (по одному для каждого независимого равновесия), линейное условие электронейтральности и линейное уравнение материального баланса. Результат решения составленной системы уравнений — алгебраическое уравнение второй, третьей или более высокой степени. В наиболее сложных случаях удается лишь упростить исходную систему уравнений до системы из двух или нескольких нелинейных уравнений. Решение подобных систем (или даже исходных систем линейных и нелинейных уравнений) с применением современной вычислительной техники обычно не вызывает затруднений.

7.12. Можно для простоты пренебречь автопротолизом воды. Необходимо определить четыре концентрации: $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{X}^-]$, $[\text{HA}^+]$, $[\text{A}^-]$. Они связаны четырьмя уравнениями.

Условие равновесия протолиза:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

Условие электронейтральности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{X}^-] + [\text{A}^-]$$

Два уравнения материального баланса:

$$c_{\text{HX}} = [\text{HX}] + [\text{X}^-]$$

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-]$$

Очевидно, что $[\text{A}^-] = c_{\text{HA}}$. Далее:

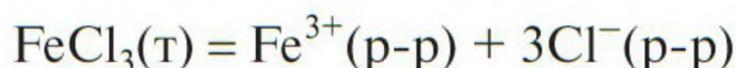
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_{\text{HA}} - K_a}{2} + \sqrt{\frac{(c_{\text{HA}} - K_a)^2}{4} + K_a(c_{\text{HA}} + c_{\text{HX}})}$$

$$[\text{X}^-] = \frac{K_a \cdot c_{\text{HX}}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

$$[\text{HX}] = c_{\text{HX}} - [\text{X}^-]$$

Можно проверить правильность полученных уравнений для предельных случаев (при $c_{\text{HA}} = 0$ и $c_{\text{HX}} = 0$).

7.13. При растворении в воде соль необратимо диссоциирует на ионы:



Образующийся при диссоциации хлорид-ион (анион сильной кислоты) — непротолит. Гидратированный катион (аквакомплекс) железа(III) — слабая катионная кислота, которая вступает в реакцию протолиза:



Для простоты подобную реакцию записывают следующим образом:



Поскольку катионы образуются в равных концентрациях, в выражении для константы кислотности концентрацию $[\text{FeOH}^{2+}]$ можно заменить на концентрацию катионов оксония. Примем равновесную концентрацию гидратированных катионов железа(III) приблизительно равной начальной концентрации раствора c_0 :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0}$$

$$pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg\sqrt{K_a c_0} = -\lg\sqrt{7 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 1,58$$

При более строгом подходе, учитывая достаточно высокое значение α , следует воспользоваться полной формой закона разбавления Оствальда:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)}$$

Подставим в это выражение $c_0 = 0,1$ моль/л и $K_a = 7 \cdot 10^{-3} = 0,007$.

$$0,007 = \alpha^2 \cdot \frac{0,7}{1-\alpha}$$

Получим квадратное уравнение:

$$0,1\alpha^2 + 0,007\alpha - 0,007 = 0$$

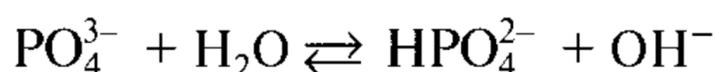
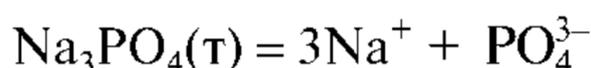
$\alpha = 0,23$ (второй корень — отрицательное число).

Теперь можно рассчитать значение pH:

$$pH = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg \alpha c_0 = -\lg 0,23 \cdot 0,1 = 1,64$$

Итак, раствор очень кислый. В таком растворе возможно растворение (с выделением водорода) некоторых металлов, например цинка.

7.14. После диссоциации ортофосфата натрия происходит протолиз аниона (катион натрия — непротолит):



Запишем выражение для константы основности:

$$K_b = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg\sqrt{K_b c_0} = \\ &= 14 + \lg\sqrt{\frac{K_w c_0}{K_a}} = -\lg\sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-1}}{5 \cdot 10^{-13}}} = 12,7 \end{aligned}$$

При более точном расчете (с решением квадратного уравнения) получим похожие значения: $\alpha = 0,36$ и $\text{pH} = 12,6$.

Итак, среда сильнощелочная. В таком растворе возможно растворение (с выделением водорода) амфотерных металлов, например цинка или алюминия.

7.15. В растворе протекает необратимая диссоциация ацетата натрия:



и обратимый протолиз уксусной кислоты:



Обозначим: c_0 — концентрация уксусной кислоты, c_1 — концентрация ацетата натрия, x — концентрация катиона оксония. Равновесная концентрация уксусной кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - x$$

Равновесная концентрация ацетат-иона, образующегося в обеих реакциях:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_1 + x$$

Подставим равновесные концентрации в выражение для константы кислотности:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x(c_1 + x)}{c_0 - x} \approx \frac{c_1 x}{c_0}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg x = -\lg\left(\frac{K_a c_0}{c_1}\right) = -\lg\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 6,7$$

Следует обратить внимание, что pH этого раствора почти не зависит от разбавления. Если использовать приближенное соотношение

$$K_a = \frac{c_1 x}{c_0}$$

видно, что при разбавлении раствора его кислотность практически не изменяется. Значение pH растворов, содержащих слабые сопряженные кислоты и основание, почти не изменяется не только при разбавлении, но и при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований. Такие

растворы называют *буферными*. Добавление кислот и оснований в наименьшей степени влияет на рН буферного раствора при $c_1 = c_0$ и $\text{pH} = \text{p}K_a$ (что соответствует степени протолиза кислоты, равной 0,5) — иначе говоря, буферная емкость таких растворов максимальна.

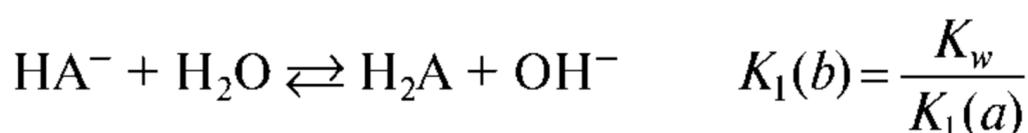
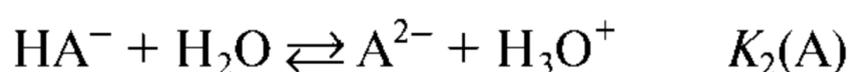
Установить зависимость рН буферного раствора от концентраций c_0 и c_1 можно, решив квадратное уравнение

$$K_a(c_0 - x) = x(c_1 + x)$$

7.16. В растворе протекает необратимая диссоциация соли:



и обратимый протолиз амфолита HA^- :



Пусть исходная концентрация соли c_0 . Неизвестных величин пять: равновесные концентрации гидроанионов HA^- , анионов A^{2-} , катионов оксония H_3O^+ , гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ и кислоты $[\text{H}_2\text{A}]$. Эти величины связаны следующими соотношениями:

$$\frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}^-]} = K_2(a) \quad (1)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_w}{K_1(a)} \quad (2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (3)$$

Согласно условию электронейтральности:

$$[\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = c_{\text{Na}^+} + [\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

Условие материального баланса:

$$[\text{HA}^-] = c_0 - [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (5)$$

При решении систем из n уравнений сначала нужно исключить любое из n неизвестных, затем любое из оставшихся $n - 1$ неизвестных и т. д. При этом возникает множество вариантов решения. Поэтому выведем приближенное (но отвечающее нашим требованиям по точности) выражение для расчета рН амфолитов. Разделим первое уравнение на второе:

$$\frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]} = \frac{K_1(a)K_2(a)}{K_w}$$

Умножим числитель и знаменатель левой части этого уравнения на $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$\frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_1(a)K_2(a)}{K_w}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1(a)K_2(a) \cdot \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{A}^{2-}]}}$$

Теперь вычтем из четвертого уравнения пятое:

$$2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{A}^{2-}] + [\text{H}_2\text{A}]$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{A}^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}^{2-}]} = 1 + \delta$$

где почти всегда $\delta \ll 1$. Действительно,

$$[\text{A}^{2-}] = c_0\alpha(a)$$

где $\alpha(a)$ — степень протолиза амфолита как кислоты.

При $4 < \text{pH} < 10$ разность $[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-4}$. При $c_0 = 0,1$ моль/л и $\alpha(a) \approx 10^{-3}$ $\delta < 1$, чаще $\delta \ll 1$, например при $5 < \text{pH} < 9$ и/или $\alpha(a) > 10^{-3}$. Поэтому, если раствор не слишком разбавлен, можно считать, что

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{A}^{2-}]} = 1$$

Следовательно,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1(a)K_2(a)}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1(a) + \text{p}K_2(a))$$

Отметим важную особенность растворов амфолитов: pH этих растворов не зависит от концентрации амфолита, т. е. такие растворы обладают буферными свойствами. Значение pH также слабо зависит от величины δ . Даже если $\delta = 1$ и не равно 0, то

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{A}^{2-}]} = 2$$

и изменение pH составит всего $0,5 \lg 2 \approx 0,15$.

Равенство $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$ означает, что степени протолиза амфолита как кислоты и как основания одинаковы:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_2(a)}{K_1(a)}}$$

Результаты расчета значений рН и α различных амфолитов приведены в таблице.

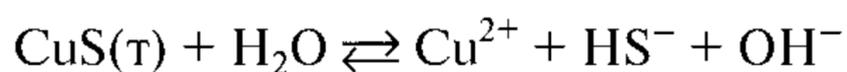
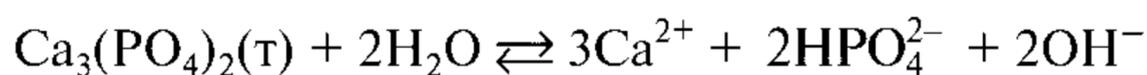
Амфолит	$pK_1(a)$	$pK_2(a)$	рН	α	δ	ΔpH
HCO_3^-	6,37	10,33	8,35	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0
HSO_3^-	1,78	7,20	4,49	$1,95 \cdot 10^{-3}$	0,158	-0,04
HS^-	6,98	12,91	9,94	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,806	0,13
$H_2PO_4^-$	2,14	7,21	4,68	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,072	-0,02
HPO_4^{2-}	7,21	12,34	9,78	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,061	0,01

Видно, что степень протолиза всех амфолитов невелика.

В таблицу включены также величины δ , рассчитанные для $c_0 = 0,1$ моль/л и обусловленные ими поправки (ΔpH) к значениям рН. Даже максимальное значение ΔpH (для раствора, содержащего HS^-) оказывается несущественным.

Утверждение о равенстве степеней протолиза амфолита как кислоты и основания при различающихся константах равновесия ($K_2(a)$ и $\frac{K_w}{K_1(a)}$) на первый взгляд кажется противоречивым. Как было показано, это равенство выполняется при $[OH^-] \neq [H_3O^+]$. В предельно разбавленных растворах амфолита, когда $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$ моль/л, бóльшей константе равновесия, естественно, соответствует бóльшая степень протолиза. Если, например, сначала преобладает реакция протолиза амфолита как кислоты, при повышении концентрации амфолита среда становится кислой, что уменьшает степень протекания реакции отщепления протона и увеличивает степень протекания реакции его присоединения. Значения степеней протолиза, таким образом, сближаются, и вскоре, если концентрация амфолита не слишком мала, практически выравниваются.

7.17. Для малорастворимых ортофосфатов ($K_b(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 0,022$) и сульфидов ($K_b(HS^-/S^{2-}) = 0,081$) можно использовать степень протолиза аниона $\alpha \approx 1$. Фазовые равновесия в насыщенных растворах $Ca_3(PO_4)_2$ и CuS в этом приближении следует записать в виде



Рассчитаем растворимость в воде $Ca_3(PO_4)_2$ ($ПР = 1,0 \cdot 10^{-25}$).

$$L = (мПР/432)^{1/7} = (ПР \cdot K_b^2/432)^{1/7} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Это значение на порядок выше значения, вычисленного без учета протолиза по формуле:

$$L = (ПР/108)^{1/5} = 3,9 \cdot 10^{-6}$$

Считая $\alpha = 1$, найдем рН насыщенного раствора $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: рН = 9,88. Растворимость соли в интервале рН от $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,21$ до 9,88 можно вычислить по формуле:

$$L = [\text{мПР} \cdot 10^{28-2\text{рН}}/108]^{1/5}$$

или в логарифмическом виде:

$$\lg L = 1/5 \lg \text{мПР} + 5,6 - \lg 108 - 0,4\text{рН} = -0,50 - 0,4\text{рН}$$

Растворимость CuS ($\text{ПР} = 1,4 \cdot 10^{-36}$) настолько мала, что даже полное превращение S^{2-} в HS^- (при $\alpha = 1$) не влияет на значение рН. Поэтому расчет следует вести по формуле:

$$L = (\text{мПР} \cdot 10^{14-\text{рН}})^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-15} \text{ (при рН = 7)}$$

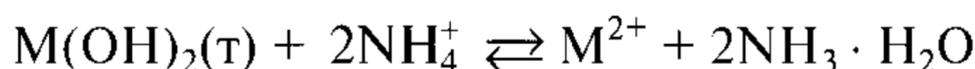
Это на три порядка больше значения растворимости CuS , вычисленного без учета протолиза сульфид-иона по формуле:

$$L = (\text{ПР})^{1/2} = 1,2 \cdot 10^{-18}$$

Учет протолиза катиона привел бы к дополнительному увеличению L .

Таким образом, протолиз существенно, иногда на порядки, повышает растворимость солей, анионы которых проявляют основные свойства.

7.18. В растворе, содержащем катионы аммония, твердые гидроксиды магния и бериллия взаимодействуют с этими катионами и устанавливается равновесие:



где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Be}$. Константа равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$$

Для простоты концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обозначена как $[\text{NH}_3]$.

Запишем выражения для произведения растворимости гидроксидов, константы кислотности катиона аммония и константы автопротолиза воды.

$$\text{ПР} = [\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_c = \text{ПР} \frac{K_a^2}{K_w^2}$$

Для гидроксида магния:

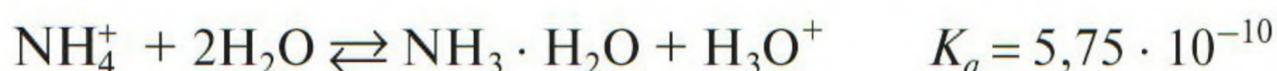
$$K_c \approx \frac{10^{-10} \cdot (10^{-9})^2}{(10^{-14})^2} = 10^{-1}$$

Для гидроксида бериллия:

$$K_c \approx \frac{10^{-21} \cdot (10^{-9})^2}{(10^{-14})^2} = 10^{-11}$$

В обоих случаях константа равновесия < 1 . Однако для равновесия с участием гидроксида магния значение константы равновесия K_c достаточно велико для того, чтобы в условиях избытка катионов аммония реакция растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ протекала в прямом направлении. Гидроксид бериллия не переходит в раствор даже при заметном избытке катионов аммония.¹

Рассмотрим протолитическое равновесие:



Пусть концентрация ионов аммония $[\text{NH}_4^+]$ 0,1 моль/л.

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{K_a \cdot c_{\text{NH}_4^+}} = -\frac{1}{2} \lg 5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1} = 5,12$$

Таким образом, в 0,1 М раствора хлорида аммония $\text{pH} \approx 5$. При растворении гидроксида магния pH повышается. Рассчитаем равновесные концентрации катионов магния и бериллия в растворах над соответствующими твердыми гидроксидами при $\text{pH} = 6$ (или $\text{pOH} = 8$, т. е. $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$):

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{10^{-16}} = 10^5 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Be}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2)}{10^{-16}} = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Полученное значение $[\text{Mg}^{2+}]$ указывает на то, что гидроксид магния при $\text{pH} = 6$ не может находиться в равновесии с раствором. Другими словами, при $\text{pH} = 6$ осадок гидроксида магния всегда растворяется полностью, растворение же гидроксида бериллия прекращается уже при $[\text{Be}^{2+}] = 10^{-5}$ моль/л, т. е. после растворения очень малой части осадка. К тому же результату можно было прийти также с помощью введенного ранее условия равновесия:

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_c [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{\text{ПР} \cdot K_a^2 [\text{NH}_4^+]^2}{K_w^2 [\text{NH}_3]^2} = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^2}$$

¹ Такой упрощенный подход можно использовать, только если значение константы равновесия очень мало или очень велико.

На рис. 7.6 линия, соответствующая $pH = 5,12$ располагается в области ненасыщенных растворов $Mg(OH)_2$, следовательно, заранее полученный твердый гидроксид магния растворяется в солях аммония. Если же после добавления соли аммония мы добавляем гидрат аммиака, повышая pH до ~ 6 , гидроксид магния осаждаться не будет, так как его осаждение начинается при гораздо большем значении pH . В то же время равновесная концентрация Be^{2+} при $pH = 6$ составит $\sim 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, в этих условиях гидроксид бериллия осаждается почти полностью, и разделение бериллия и магния оказывается практически количественным. Если обработать раствором соли аммония заранее полученный осадок обоих гидроксидов, разделение будет менее полным, так как часть ионов Mg^{2+} внедрится в кристаллическую решетку гидроксида бериллия — избирательное осаждение всегда предпочтительнее избирательного растворения.

К главе 8

8.1. Согласно экспериментальным данным, полученным в начале XX в., ядро атома, состоящее из протонов и нейтронов, заряжено положительно. Оно окружено отрицательно заряженными электронами. Атомное ядро благодаря малым размерам и большой массе предложено считать в определенном приближении точечным зарядом в покоящемся центре масс. Поэтому атом обычно рассматривают как систему электронов, движущихся вокруг ядра.

Теряя или приобретая электроны, электронейтральный атом превращается в заряженный ион. Таким образом, по современным представлениям, «атомы электричества» — это электроны.

8.2. Чтобы атомные ядра были устойчивы, протоны и нейтроны должны удерживаться внутри ядер огромными силами, во много раз превосходящими силы кулоновского отталкивания протонов. Силы, удерживающие нуклоны в ядре, называются ядерными. Ядерные взаимодействия — самые сильные из всех взаимодействий в веществе. Ядерные силы превышают силы электростатического отталкивания между протонами и прочно удерживают протоны и нейтроны в ядрах атомов. Ядерные силы действуют на расстояниях $\leq 10^{-15}$ м. На больших расстояниях они ослабевают, уступая электростатическим силам.

С увеличением числа частиц в ядре возрастает его объем; при некотором расстоянии между протонами ядерные силы уже не действуют, а силы электростатического отталкивания соизмеримы с силами ядерного взаимодействия. Такие ядра неустойчивы — под действием электростатических сил происходит их радиоактивный распад.

8.3. У элемента неона Ne три изотопа с массовыми числами 20, 21 и 22: в природной смеси 90,51% ^{20}Ne , 0,27% ^{21}Ne и 9,22% ^{22}Ne . Следовательно, средняя относительная атомная масса неона равна

$$A_r(\text{Ne}) = 20 \cdot 0,9051 + 21 \cdot 0,0027 + 22 \cdot 0,0922 = 20,187$$

8.4. В конце XIX — начале XX вв. физики доказали, что атом — сложная частица, которая состоит из более простых (элементарных) частиц. В 1897 г. английский физик Томсон обнаружил так называемые «катодные лучи» (поток электронов); вскоре были определены величины заряда и массы электрона. Было установлено, что электроны могут излучаться разными веществами; отсюда был сделан вывод о том, что в состав всех атомов входят электроны. Поскольку атом электрически нейтрален, в атоме должны присутствовать и другие частицы, «уравновешивающие» отрицательный суммарный заряд электронов. В 1911 г. английский физик Резерфорд доказал наличие положительно заряженного ядра в центре атома. При дальнейших исследованиях было установлено, что в атоме каждого элемента (кроме ^1_1H) присутствуют протоны, нейтроны и электроны, причем протоны и нейтроны сосредоточены в ядре атома, а электроны — на его периферии (в электронной оболочке). Впоследствии стало понятно, что ядро атома — отличительный признак химического элемента, а электронная оболочка отвечает за химические свойства.

8.5. Квантовомеханические расчеты используются в основном при объяснении строения и свойств веществ и механизмов реакций.

8.6. В настоящее время для описания даже намного более простых систем, чем живые организмы, недостаточно использовать только квантово-химические расчеты.

8.7. Понятие «квант» ввели физики, которые показали, что в материальном мире энергия может передаваться только дискретными порциями — квантами. Каждый объект может находиться в одном из многочисленных дискретных энергетических состояний. Разность энергий двух состояний равна порции (кванту) энергии, которую излучает или поглощает система, переходя из одного состояния в другое.

8.8. Постулаты Бора позволяют объяснить происхождение линейчатых атомных спектров (состоящих из набора линий, объединенных в серии). Согласно постулатам Бора, существует ряд стационарных состояний атома, соответствующих определенным значениям его внутренней энергии. Переход атома из одного стационарного состояния в другое сопровождается излучением кванта электромагнитного излучения. Таким образом, идея о квантовании энергии и существование дискретного ряда энергетических состояний атомов позволила объяснить происхождение набора линий в атомных спектрах.

8.9. Корпускулярная природа электрона обусловлена наличием у него заряда, массы, скорости (импульса), энергии. Занимаясь изучением газо-

вого разряда, Дж. Дж. Томсон с сотрудниками в 1897 г. впервые измерил отношение заряда электрона к его массе. Волновую природу электрона подтвердили экспериментально американские физики К. Дэвиссон и Л. Джермер. В 1927 г. они измерили длину волны электрона, частоту его колебаний, а также обнаружили дифракцию электронов на кристалле никеля. В 1928 г. Дж. П. Томсон наблюдал дифракционную картину, возникающую при прохождении пучка электронов через тонкую поликристаллическую фольгу из золота.

8.10.

$$\text{а) } \lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} / 9,6 \cdot 865 = 7,979 \cdot 10^{-30} \text{ м}$$

$$\text{б) } \lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} / 60000 \cdot 10000 = 1,10410^{-26} \text{ м}$$

$$\text{в) } \lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} / 2 \cdot 10^{-24} \cdot 500 = 6,626 \cdot 10^{-13} \text{ м}$$

Для объектов, обладающих сравнительно большой массой, волновые свойства обнаружить не удастся. Так, летящая пуля (а) и бегун-спринтер (б) — объекты большой массой, поэтому их волновые свойства обсуждать нецелесообразно. Для элементарных частиц (в) длину волны де Бройля можно измерить.

8.11. Принцип неопределенности, сформулированный немецким физиком-теоретиком В. Гейзенбергом, заключается в принципиальной невозможности одновременно точно определить положение микрочастицы в пространстве и ее импульс. Это не связано с погрешностью приборов, а отражает один из фундаментальных законов природы. Точность прибора можно повысить, однако, исходя из принципа неопределенности Гейзенберга, чем точнее определена скорость, тем менее точно положение частицы в пространстве, и наоборот.

8.12. Атомная орбиталь можно считать геометрическим образом одноэлектронной волновой функции. Орбиталь — это область пространства вблизи ядра атома, где вероятность обнаружения электрона равна 1.

8.13. Для атома водорода главное квантовое число n характеризует энергию и размер электронного облака, отвечающего атомной орбитали, а от орбитального квантового числа l зависит геометрическая форма атомной орбитали.

8.14. За ориентацию атомных орбиталей в пространстве отвечает магнитное квантовое число m_l . Для каждого значения l магнитное квантовое число m_l может принимать целочисленные значения в интервале от $-l$ до l (т. е. всего значений $2l + 1$).

8.15. В атоме водорода имеются одна $1s$ - и одна $2s$ -орбитали, пять $4d$ -орбиталей и три $5p$ -орбитали.

8.16. Корректно определяет атомную орбиталь только набор чисел: $n = 3$, $l = 0$, $m_l = 0$. В наборе квантовых чисел $n = 2$, $l = 2$, $m_l = -1$ орбитальное квантовое число l ошибочно, $l \neq 2$, так как l изменяется от 0 до $(n - 1)$. В наборе квантовых чисел $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 2$, магнитное квантовое число m_l ошибочно, $m_l \neq 2$, так как m_l принимает значение от $-l$ до $+l$.

8.17. Чтобы определить энергию фотона, который способен вызвать переход электрона в атоме водорода с $1s$ -орбитали на $2s$ -орбиталь, запишем выражение для энергии

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1$$

где E_2 и E_1 — энергии электрона в атоме водорода на $2s$ - и $1s$ -орбиталях соответственно. Подставим в это выражение соответствующие значения энергий и рассчитаем энергию фотона:

$$\Delta E = -1312,1 - (-328,0) = 984,1 \text{ кДж/моль}$$

8.18. Воспользуемся выражением для энергии электрона в атоме водорода, полученным при решении уравнения Шрёдингера:

$$E = -2\pi^2 m e^4 / n^2 h^2 = -1312,1 / n^2 \text{ (кДж/моль)}$$

Получим следующие значения энергии при различных n :

Энергетические уровни	Энергия E , кДж/моль
$n = 1$	-1312,1
$n = 2$	-328,0
$n = 3$	-145,8
$n = 4$	-82,0
$n = 5$	-52,5

Подставим в выражения

$$\Delta E = E_2 - E_1, \quad \Delta E = E_3 - E_2, \quad \Delta E = E_4 - E_1, \quad \Delta E = E_5 - E_4$$

значения энергии электрона, соответствующие переходам

$$1s \rightarrow 2p, \quad 2p \rightarrow 3s, \quad 1s \rightarrow 4d, \quad 4p \rightarrow 5s$$

Наименьшая энергия соответствует переходу $4p \rightarrow 5s$ (30,3 кДж/моль).

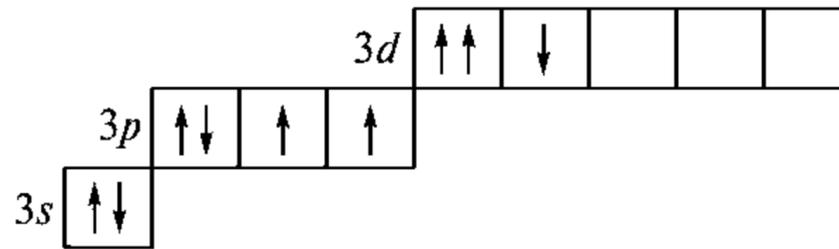
8.19. Атомные орбитали, характеризующиеся набором квантовых чисел (а) и (б), различаются по энергии и размеру — разные главные квантовые числа; они по-разному ориентированы в пространстве, так как имеют разные значения магнитного квантового числа.

8.20. Атом водорода содержит один электрон. У одноэлектронного атома энергии подуровней в пределах одного уровня совпадают. Поэтому в атоме водорода атомные $3s$ - и $3p$ -орбитали имеют одинаковую энергию —145,8 кДж/моль.

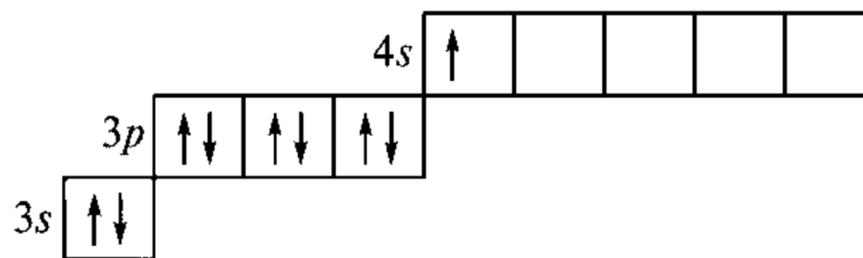
У многоэлектронных атомов (например, в атоме хлора) в результате взаимодействия электронов (взаимного отталкивания, экранирования внешних электронов от воздействия ядра электронами, расположенными ближе к ядру) происходит расщепление энергетических уровней на подуровни.

В результате энергия электрона зависит уже не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l .

8.21. Здесь при составлении энергетической диаграммы атома в основном состоянии



были нарушены следующие принципы: правило Хунда и принцип минимума энергии. Изобразим правильную диаграмму.



У элемента с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ порядковый номер 19. Последний (19-й) электрон характеризуется квантовыми числами: $n = 4$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = 1/2$.

8.22. В атомах элементов с порядковыми номерами 1 и 2 (в основном состоянии) электронами заселяется один энергетический уровень; электронная конфигурация последнего элемента 1-го периода $1s^2$.

В элементах с порядковым номером от 3 до 10 заселяются два энергетических уровня; электронная конфигурация последнего элемента 2-го периода $1s^2 2s^2 2p^6$.

В элементах с порядковым номером от 11 до 18 заселяются три энергетических уровня; электронная конфигурация последнего элемента 3-го периода $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

В элементах с порядковым номером от 19 до 20 заселяются четыре энергетических уровня; электронная конфигурация последнего элемента 4-го периода $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

8.23. Заряд атомного ядра равен числу электронов в атоме. s -Подуровень соответствует одной атомной орбитали, на которой, согласно принципу Паули, не может быть больше двух электронов; p -подуровень представлен тремя атомными орбиталями — не более 6 электронов; d -подуровень — пять атомных орбиталей, не более 10 электронов.

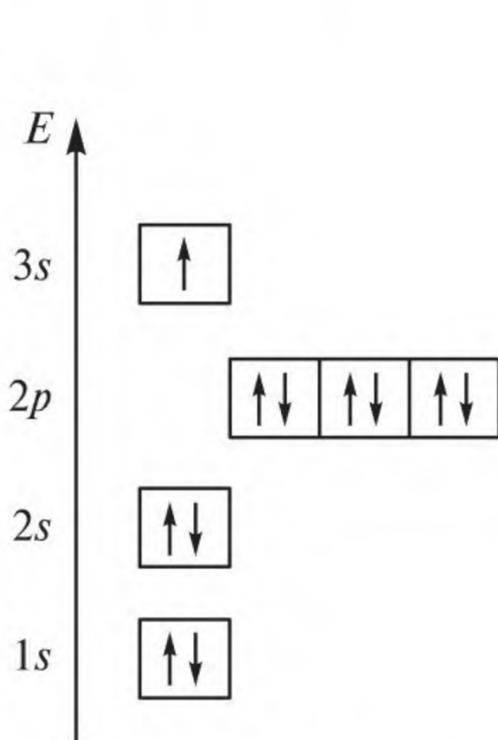
а) В атоме углерода 6 электронов. Электронная формула (конфигурация) элемента С: $1s^2 2s^2 2p^2$. Число энергетических уровней, содержащих хотя бы один электрон, 2; число электронов на каждом из этих уровней: 2, 4.

б) В атоме магния 12 электронов. Электронная формула элемента Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Число энергетических уровней, содержащих хотя бы один электрон, 3; число электронов на каждом из этих уровней: 2, 8, 2.

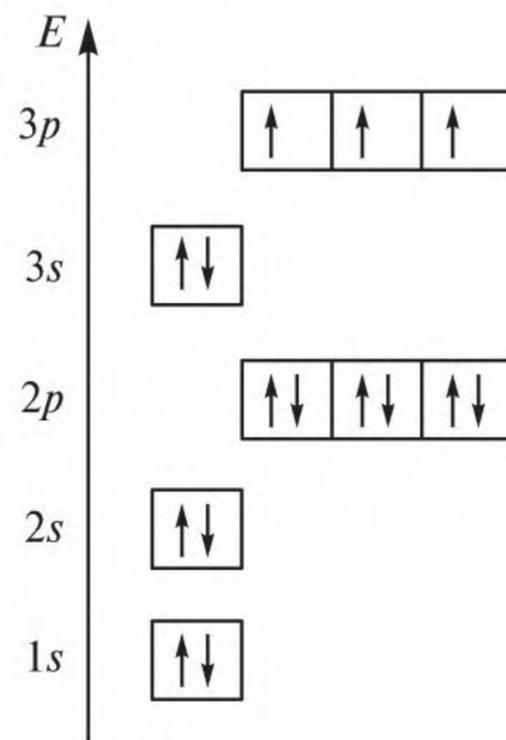
в) В атоме кислорода 8 электронов. Электронная формула элемента O: $1s^2 2s^2 2p^4$. Число энергетических уровней, содержащих хотя бы один электрон, 2; число электронов на каждом из этих уровней: 2, 6.

г) В атоме алюминия 13 электронов. Электронная формула элемента Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Число энергетических уровней, содержащих хотя бы один электрон, 3; число электронов на каждом из этих уровней: 2, 8, 3.

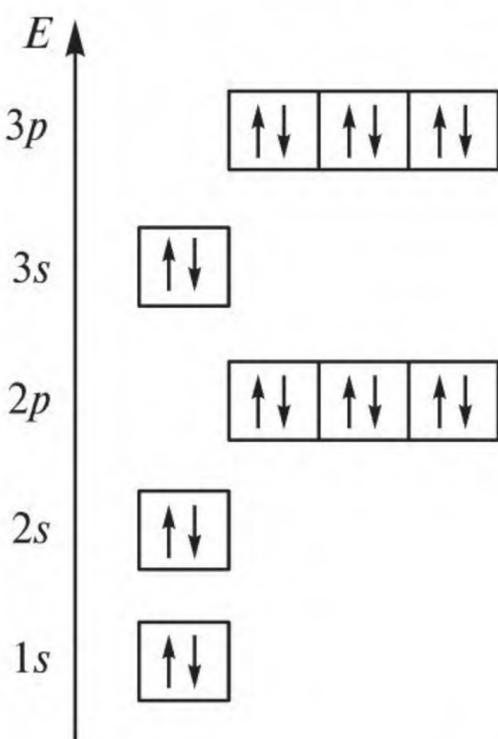
8.24. Электронные формулы элементов:



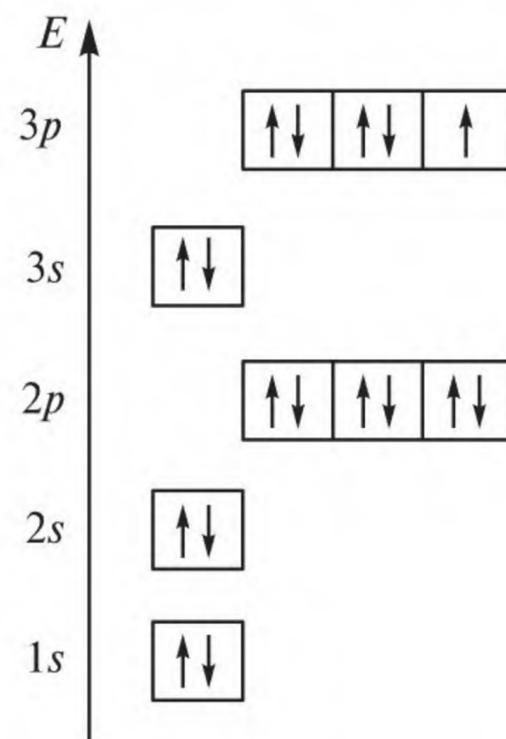
Энергетическая диаграмма атома натрия (в основном состоянии)



Энергетическая диаграмма атома фосфора (в основном состоянии)



Энергетическая диаграмма атома аргона (в основном состоянии)



Энергетическая диаграмма атома хлора (в основном состоянии)

8.25. а) $_{75}\text{Re}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^5$; 7 валентных электронов; 5 неспаренных электронов.

б) $_{80}\text{Sn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$; 4 валентных электрона; 2 неспаренных электрона.

в) ${}_{53}\text{I}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$; 7 валентных электронов; 1 неспаренный электрон.

г) ${}_{64}\text{Gd}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7 5d^1$; 10 валентных электронов; 8 неспаренных электронов.

8.26. Хром и палладий — d -элементы; в общем случае исходя из принципа минимума энергии валентные электроны должны заполнять сначала s -подуровень (2 электрона), затем d -подуровень; исключения — атомы хрома и палладия; Cr: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$; Pd: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$. Такое электронное строение невозбужденных атомов обусловлено высокой устойчивостью d -подуровня, заселенного наполовину или полностью за счет перехода с s -подуровня одного (для хрома) или двух (для палладия) электронов.

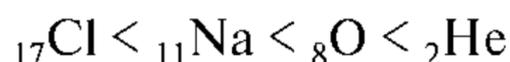
8.27. ${}_{56}\text{Fe}$ (в основном состоянии): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Наборы квантовых чисел, характеризующих все d -электроны атома железа в основном состоянии, приведены в таблице.

n	l	m_l	m_s
3	2	-2	1/2
3	2	-2	-1/2
3	2	-1	1/2
3	2	0	1/2
3	2	1	1/2
3	2	2	1/2

8.28. Из приведенных наборов квантовых чисел атомную орбиталь корректно характеризует только один: $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$. Такое сочетание квантовых чисел соответствует p -орбитали, ориентированной вдоль оси z (p_z -АО). На этой орбитали содержится один электрон, например в атоме углерода (в основном состоянии). Полная электронная конфигурация ${}_{6}\text{C}$: $1s^2 2s^2 2p^2$.

8.29. Электронная конфигурация ${}_{2}\text{He}$: $1s^2$. Гелий — благородный (инертный) газ. Легкие инертные газы He, Ne, Ar не способны образовывать химические соединения. Внешние электронные оболочки атомов инертных газов имеют очень устойчивую электронную конфигурацию с полностью заполненными энергетическими подуровнями. Поэтому атомы гелия не принимают и не отдают электроны. А без обмена электронами химическая связь образоваться не может.

8.30. Энергия s - и p -АО с увеличением заряда ядра монотонно уменьшается. Расположим элементы в порядке увеличения энергии их $2s$ -орбиталей:



8.31. ${}_{4}\text{Be}$: $1s^2 2s^2$; ${}_{18}\text{Ar}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. В атомах этих элементов нет неспаренных электронов, следовательно, они имеют одинаковые маг-

нитные свойства и одинаковый магнитный момент, который равен нулю:

$$\mu = \sqrt{0(0+2)} = 0$$

${}_{24}\text{Cr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$; ${}_{23}\text{V}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$. У этих атомов в основном состоянии есть неспаренные электроны (Cr — 6 неспаренных электронов; V — 3 неспаренных электрона). Магнитные моменты μ атомов Cr и V отличаются.

$$\text{Для Cr: } \mu = \sqrt{6(6+2)} \approx 7\mu_B$$

$$\text{Для V: } \mu = \sqrt{3(3+2)} \approx 4\mu_B$$

8.32. При превращении атома натрия в катион резко изменяются магнитные свойства. В атоме натрия ${}_{11}\text{Na}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ один неспаренный электрон и атом натрия парамагнитен. При превращении атома натрия в катион электронная конфигурация изменяется, Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$; в ионе Na^+ нет неспаренных электронов, поэтому он диамагнитен.

У атома магния и его катиона одинаковые магнитные свойства — обе частицы диамагнитны; ${}_{12}\text{Mg}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$.

8.33. Запишем электронные формулы.

$$1) \quad {}_{24}\text{Э}^0: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$$

$${}_{24}\text{Э}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^4$$

Атом ${}_{24}\text{Э}^0$ парамагнитен (6 неспаренных электронов); ион ${}_{24}\text{Э}^{2+}$ также парамагнитен (4 неспаренных электрона).

$$2) \quad {}_{52}\text{Э}^0: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$$

$${}_{52}\text{Э}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$$

Атом ${}_{52}\text{Э}^0$ парамагнитен (2 неспаренных электрона); ион ${}_{52}\text{Э}^{2+}$ диамагнитен (нет неспаренных электронов).

$$3) \quad {}_{16}\text{Э}^0: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

$${}_{16}\text{Э}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Атом ${}_{16}\text{Э}^0$ парамагнитен (2 неспаренных электрона); ион ${}_{16}\text{Э}^{2+}$ диамагнитен (нет неспаренных электронов).

$$4) \quad {}_{23}\text{Э}^0: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$$

$${}_{23}\text{Э}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$$

Атом ${}_{23}\text{Э}^0$ и ион ${}_{23}\text{Э}^{2+}$ парамагнитны (по 3 неспаренных электрона).

$$5) \quad {}_{38}\text{Э}^0: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$$

$${}_{38}\text{Э}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0$$

Атом ${}_{38}\text{Э}^0$ и ион ${}_{38}\text{Э}^{2+}$ диамагнитны (нет неспаренных электронов).

$$6) \quad {}_{29}\text{Э}^0: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$$

$${}_{29}\text{Э}^0: {}_{29}\text{Э}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$$

Атом ${}_{29}\text{Э}^0$ и ион ${}_{29}\text{Э}^{2+}$ парамагнитны (по одному неспаренному электрону).

8.34. а) ${}_9\text{F}$: $1s^2 2s^2 2p^5$ (7 валентных электронов: 2 на s -АО и 5 на p -АО). Квантовые числа, характеризующие эти электроны, приведены в таблице.

n	l	m_l	m_s
2	0	0	1/2
2	0	0	-1/2
2	1	-1	1/2
2	1	-1	-1/2
2	1	0	1/2
2	1	0	-1/2
2	1	1	1/2

Фторид-ион ${}_9\text{F}^-$: $1s^2 2s^2 2p^6$.

б) ${}_{16}\text{S}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (6 валентных электронов: 2 на s -АО и 4 на p -АО). Квантовые числа, характеризующие эти электроны, приведены в таблице.

n	l	m_l	m_s
3	0	0	1/2
3	0	0	-1/2
3	1	-1	1/2
3	1	-1	-1/2
3	1	0	1/2
3	1	1	1/2

Сульфид-ион ${}_{16}\text{S}^{2-}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

в) ${}_{34}\text{Se}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ (6 валентных электронов: 2 на s -АО и 4 на p -АО). Квантовые числа, характеризующие эти электроны, приведены в таблице.

n	l	m_l	m_s
4	0	0	1/2
4	0	0	-1/2
4	1	-1	1/2
4	1	-1	-1/2
4	1	0	1/2
4	1	1	1/2

Селенид-ион ${}_{34}\text{Se}^{2-}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$.

г) ${}_{15}\text{P}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (5 валентных электронов: 2 на s -АО и 3 на p -АО). Квантовые числа, характеризующие эти электроны, приведены в таблице.

n	l	m_l	m_s
3	0	0	1/2
3	0	0	-1/2
3	1	-1	1/2
3	1	0	1/2
3	1	1	1/2

Фосфид-ион ${}_{15}\text{P}^{3-}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

д) ${}_{22}\text{Ti}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ (4 валентных электронов: 2 на s -АО и 2 на d -АО). Квантовые числа, характеризующие эти электроны, приведены в таблице.

n	l	m_l	m_s
4	0	0	1/2
4	0	0	-1/2
3	2	-2	1/2
3	2	-1	1/2

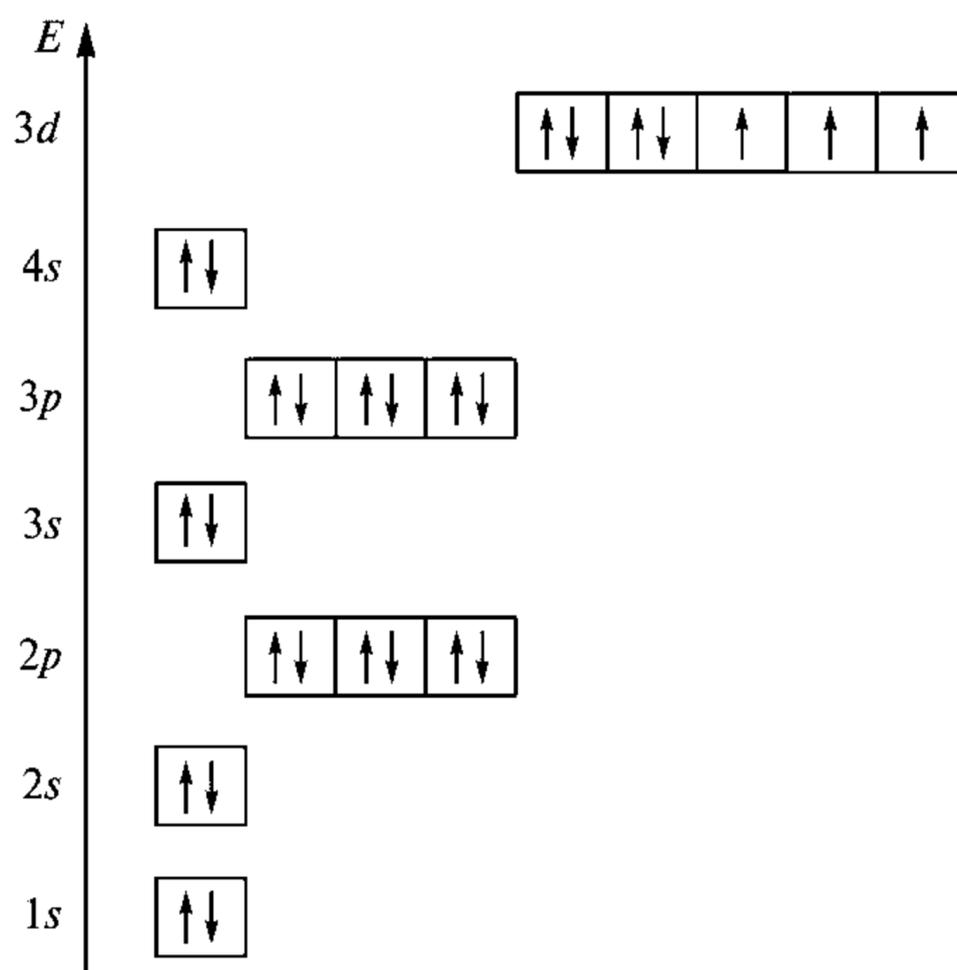
Катион титана ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$.

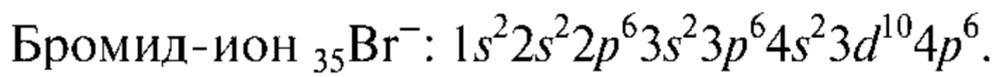
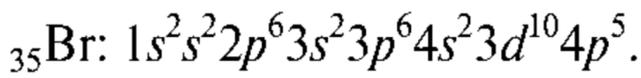
8.35. ${}_{27}\text{Co}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$.

Катион кобальта ${}_{27}\text{Co}^{3+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$.

И катион Co^{3+} , и нейтральный атом Co парамагнитны.

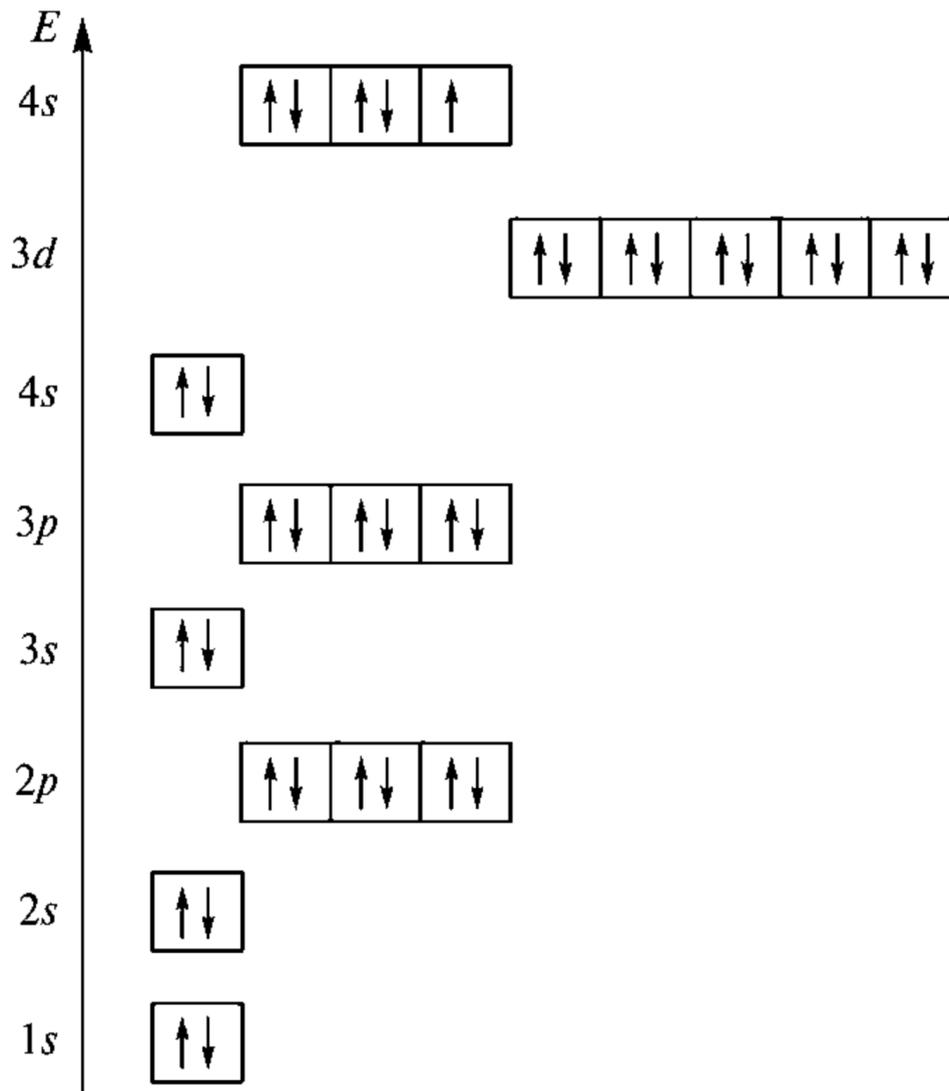
Энергетическая диаграмма атома кобальта:





Бромид-ион диамагнитен, атом брома — парамагнетик.

Энергетическая диаграмма атома брома:

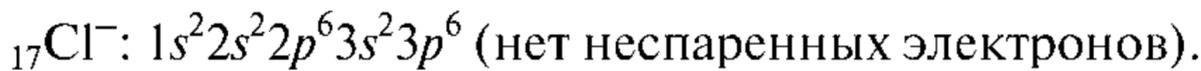
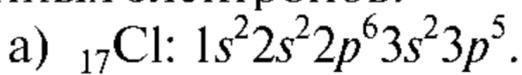


8.36. Эффективный магнитный момент в магнетонах Бора (μ_B) атома или иона (при учете только спиновой составляющей):

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

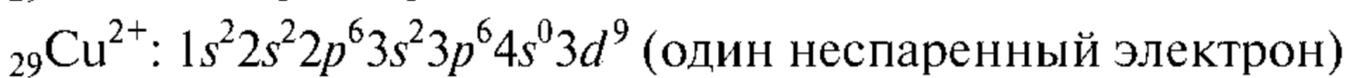
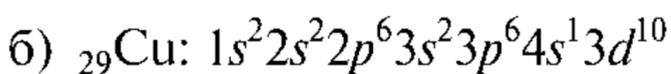
где n — число неспаренных электронов.

Для расчета величины эффективного магнитного момента необходимо записать электронную формулу атома или иона и определить число неспаренных электронов.



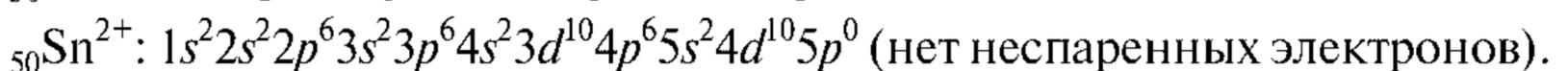
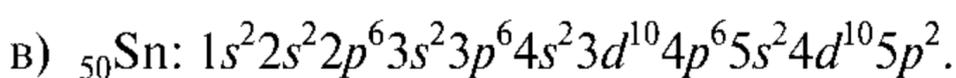
Хлорид-ион — диамагнетик.

$$\mu = \sqrt{0(0+2)} = 0$$



Двухзарядный катион меди Cu^{2+} — парамагнетик.

$$\mu = \sqrt{1(1+2)} \approx 1,7\mu_B$$



Двухзарядный катион олова Sn^{2+} — диамагнетик

$$\mu = \sqrt{0(0+2)} = 0\mu_B$$

г) ${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$ (4 неспаренных электронов).

Двухзарядный катион железа — парамагнетик.

$$\mu = \sqrt{4(4+2)} \approx 5\mu_B$$

д) ${}_{23}\text{V}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$.

${}_{23}\text{V}^{3+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^2$ (2 неспаренных электрона).

Трехзарядный катион ванадия V^{3+} — парамагнетик.

$$\mu = \sqrt{2(2+2)} \approx 2,8\mu_B$$

8.37. По периоду слева направо энергия ионизации атома, как правило, постепенно увеличивается и зависит от устойчивости электронной конфигурации: повышенной устойчивостью отличаются полностью или наполовину завершённые энергетические подуровни ns^2 , np^3 , np^6 . У фосфора $3p$ -подуровень заполнен наполовину, поэтому удаление первого электрона из этого слоя требует большей энергии, чем в случае атома серы.

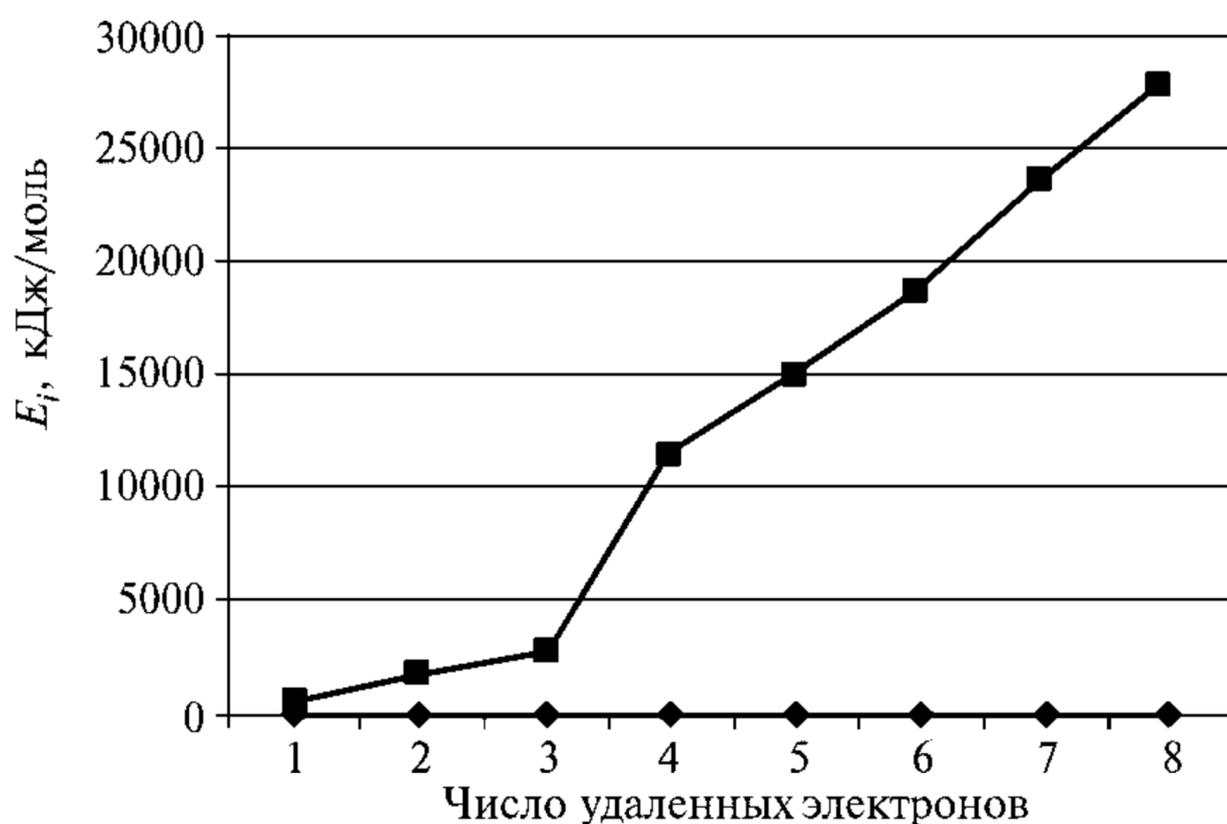
8.38. Построим график зависимости первого потенциала ионизации атома от порядкового номера элемента в ряду Li—Ne.



Заметно, что с увеличением порядкового номера элемента, т. е. по периоду слева направо, первый потенциал ионизации (энергия) постепенно возрастает, но не монотонно: наблюдаются небольшие максимумы, что обусловлено вторичной периодичностью. Максимумы соответствуют элементам, у которых внешние подуровни заполнены полностью или наполовину ($2s^2$ в атоме ${}_{4}\text{Be}$, $2p^3$ в атоме ${}_{7}\text{N}$); такие электронные конфигурации отличаются повышенной устойчивостью, что и приводит к «аномальному» увеличению первых потенциалов ионизации атомов (по сравнению с атомами соседних элементов).

8.39. Внесем в таблицу энергии ионизации атома алюминия при отрыве 1—8 электронов и построим график зависимости этой энергии от числа удаленных электронов.

Число удаленных электронов	1	2	3	4	5	6	7	8
E_i , кДж/моль	578	1817	2745	11578,	14831	18378	23295	27459



Поскольку второй, третий и последующие электроны приходится отрывать от положительно заряженного иона, заряд которого по мере удаления электронов увеличивается, увеличивается и энергия ионизации. Однако эта зависимость нелинейная. Так, значения E_4 и E_3 различаются сильнее, чем E_3 и E_2 , так как четвертый электрон удаляется с заполненного *np*-подуровня; дальнейшее увеличение энергии ионизации связано с возрастанием эффективного заряда ядра из-за менее эффективного внутреннего экранирования.

8.40. По периоду слева направо сродство атомов к электрону обычно увеличивается. Наибольшее сродство к электрону наблюдается у атомов элементов VIIA-группы. Наименьшие значения (в некоторых случаях отрицательные) A_e у атомов с конфигурациями ns^2 , ns^2np^3 и ns^2np^6 ; это подтверждает повышенную устойчивость этих электронных конфигураций. Например, *2p*-подуровень атома азота заполнен наполовину, поэтому сродство к электрону у азота меньше, чем у углерода.

8.41. По периоду слева направо орбитальные радиусы, как правило, уменьшаются, так как увеличивается притяжение валентных электронов к ядру. Однако иногда встречаются исключения, например орбитальный радиус Al больше, чем у Mg; это объясняется тем, что последний электрон в атоме Al занимает *3p*-подуровень, в то время как в атоме Mg этот подуровень электронов не содержит.

8.42. По сравнению с нейтральным атомом радиус катиона всегда меньше из-за того, что эффективный заряд ядра катиона больше, чем у атома, и притяжение электронов к ядру усиливается. В случае аниона происходит присоединение дополнительных электронов к атому, что сопровождается увеличением радиуса частицы, и притяжение электронов к ядру ослабевает. Поэтому радиус положительного катиона меньше, чем радиус электронейтрального атома, а радиус аниона больше. Некоторые примеры радиусов атомов и ионов приведены в таблице.

Частица	r , нм	Частица	r , нм
Атом K^0	0,227	Атом Cl^0	0,099
Атом K^+	0,138	Атом Cl^-	0,184

8.43. Экспериментально определенная масса изотопа всегда меньше, чем сумма масс элементарных частиц, входящих в состав ядра. Разность между вычисленной и экспериментально определенной атомной массой изотопа называют дефектом массы. Ядро атома гелия состоит из двух протонов и двух нейтронов. Сумма масс этих частиц:

$$2 \cdot 1,0073 + 2 \cdot 1,0087 = 4,0320 \text{ а. е. м.}$$

Дефект массы составляет

$$4,0320 - 4,0015 = 0,0305 \text{ а. е. м.}$$

Энергия связи

$$E = \Delta mc^2 = 0,0305 \cdot 931,4 = 28,4 \text{ МэВ}$$

Напомним, $1 \text{ МэВ} = 10^6 \text{ эВ}$.

8.44. Рассчитаем энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре лития ${}^7_3\text{Li}$. Изотоп лития содержит три протона, три электрона и четыре нейтрона. Масса трех протонов:

$$3A_p({}^1_1\text{H}) = 3 \cdot 1,0073 = 3,0219 \text{ а. е. м.}$$

Масса четырех нейтронов:

$$4 \cdot 1,0087 = 4,0348 \text{ а. е. м.}$$

Масса электрона принята равной нулю. Масса элементарных частиц, из которых состоит ядро ${}^7_3\text{Li}$:

$$3,0219 + 4,0348 = 7,0567 \text{ а. е. м.}$$

Дефект массы составляет

$$7,0567 - 6,941 = 0,1157 \text{ а. е. м.}$$

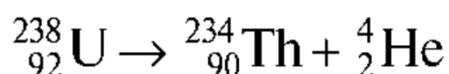
Из уравнения Эйнштейна следует, что

$$E = \Delta mc^2 = 0,1157 \cdot 931,4 = 107,76 \text{ МэВ}$$

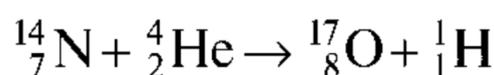
8.45. $E = \Delta mc^2 = 1 \cdot 931,4 = 931,4 \text{ МэВ} = 931,4 \cdot 10^6 \text{ эВ} = 149,2 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}$.

8.46. В ядерных реакциях (а также при естественном или искусственном превращении одних элементов в другие) сумма атомных масс реагентов равна сумме атомных масс продуктов; то же выполняется для зарядов их ядер.

Первый продукт распада урана-238 — торий-234. Запишем уравнение ядерной реакции:



8.47. Рассчитаем энергетический выход реакции:



Сначала рассчитаем дефект массы. Масса частиц, вступивших в реакцию, равна сумме масс атомов ${}_{7}^{14}\text{N}$ и ${}_2^4\text{He}$:

$$14,003 + 4,003 = 18,006 \text{ а. е. м.}$$

Масса продуктов реакции равна сумме масс атомов ${}_8^{17}\text{O}$ и ${}_1^1\text{H}$:

$$16,999 + 1,008 = 18,007 \text{ а. е. м.}$$

Дефект массы Δm :

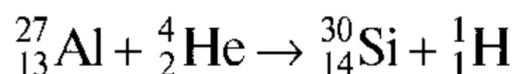
$$\Delta m = 18,006 - 18,007 = -0,001 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, энергетический выход реакции равен:

$$\Delta E = \Delta mc^2 = -0,001 \cdot 931,4 \approx -0,931 \text{ МэВ}$$

$\Delta E < 0$, поэтому в этой реакции энергия не выделяется, а поглощается.

8.48. Вычислим энергетический выход ядерной реакции:



Атомы алюминия и кремния имеют массу 26,982 и 29,974 а. е. м. соответственно. Суммарная масса частиц, вступивших в реакцию:

$$26,982 + 4,003 = 30,985 \text{ а. е. м.}$$

Масса продуктов реакции:

$$29,974 + 1,008 = 30,982 \text{ а. е. м.}$$

Дефект массы:

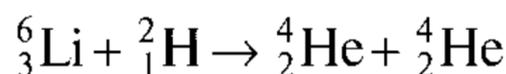
$$\Delta m = 30,985 - 30,982 = 0,003 \text{ а. е. м.}$$

Энергетический выход:

$$\Delta E = \Delta mc^2 = 0,003 \cdot 931,4 \approx 2,794 \text{ МэВ}$$

$\Delta E > 0$, поэтому в этой реакции энергия выделяется.

8.49. Вычислим энергетический выход ядерной реакции:



Суммарная масса частиц, вступивших в реакцию:

$$6,941 + 2,0135532 = 8,954553 \text{ а. е. м.}$$

Масса продуктов реакции:

$$2 \cdot 4,002603 = 8,005206 \text{ а. е. м.}$$

Дефект массы:

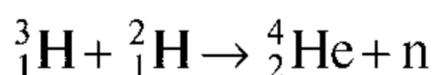
$$\Delta m = 8,954553 - 8,005206 = 0,949347 \text{ а. е. м.}$$

Энергетический выход:

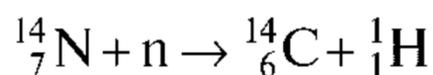
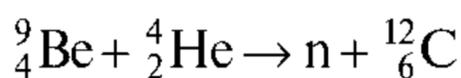
$$\Delta E = \Delta mc^2 = 0,949347 \cdot 931,4 = 884,22 \text{ МэВ}$$

$\Delta E > 0$ — в этой реакции энергия выделяется.

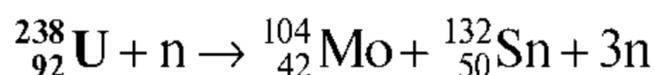
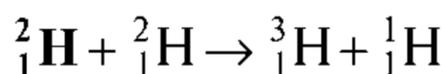
8.50. В результате реакции выделяется нейтрон:



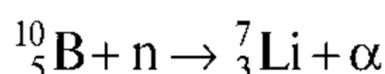
8.51. В ядерных реакциях сумма атомных масс реагентов равна сумме атомных масс продуктов, то же выполняется для зарядов их ядер. Следовательно, продуктом первой ядерной реакции должен быть атом ${}^{12}_6\text{C}$, а второй реакции — атом ${}^1_1\text{H}$:



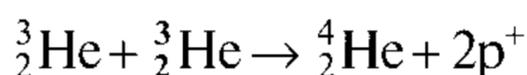
8.52.



8.53. Первая ядерная реакция осуществлена под действием нейтрона:



а вторая — под действием ${}^3_2\text{He}$:



8.54. Поскольку атомные массы серы и теллура 32,066 и 127,6 а. е. м., то, согласно предположению И. В. Дёберейнера, атомная масса селена:

$$A_r = (32,066 + 127,6)/2 = 79,833$$

что очень близко к экспериментальному значению 78,96.

8.55. К середине XIX в. число известных элементов приблизилось к 60. Это способствовало тому, что ученые все чаще пытались систематизировать элементы и их химические свойства.

8.56. Ньюлендс попытался соотнести химические свойства элементов с их атомными массами. Расположив элементы в порядке возрастания атомных масс, Ньюлендс заметил, что сходство в свойствах проявляется между каждым восьмым элементом. В своей таблице Ньюлендс распределил элементы вертикальными группами из семи элементов; при этом сходные по химическим свойствам элементы расположены в горизонтальных рядах (при небольшом изменении в порядке расположения отдельных элементов). Ньюлендс впервые присвоил элементам порядковые номера и заметил соответствие между порядковым номером элемента и физико-химическими свойствами. Однако в его таблице в одном ряду часто оказывались и элементы, отличающиеся по свойствам. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс вынужден был разместить по два элемента; наконец, в таблице Ньюлендса не было свободных мест (для еще не открытых элементов).

Два других химика, русский ученый Менделеев и немецкий ученый Мейер, независимо друг от друга предложили классификацию элементов в виде семейств, в которых периодически повторяются сходные свойства (при расположении элементов в порядке увеличения атомного веса). Но Мейер поместил в свою таблицу всего 27 элементов (из почти 60 известных на то время), а куда девать оставшиеся элементы (В, Al, Cu, Ag и другие), оставалось неясным.

В отличие от своих предшественников, Менделеев не только разместил элементы в таблице и указал на закономерность изменения их свойств в зависимости от атомной массы, но и впервые назвал это общим законом природы. Менделеев первый предположил, что свойства элемента предопределены его атомной массой, для некоторых элементов изменил атомную массу и подробно описал свойства еще не открытых элементов. Он предсказал существование трех неизвестных элементов (галлия, скандия и германия), которые были открыты только через несколько лет, и довольно точно описал их свойства.

8.57. Менделеев основывался на атомном весе (атомной массе) элементов и сходстве химических свойств веществ. Он не мог сформулировать периодический закон на базе электронных формул атомов, так как большинство открытий, касающихся строения атома, были сделаны позже — на рубеже XIX и XX вв.

8.58. Исходя из положения в Периодической системе элемент галлий Ga должен быть легкоплавким металлом, поскольку его аналоги по группе, например алюминий Al, не отличаются тугоплавкостью. По химическим свойствам галлий близок к алюминию. На внешнем энергетическом уровне атома галлия, как и у алюминия, находится три электрона (${}_{31}\text{Ga}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$). Высшая степень окисления галлия(III); соединения галлия: высший оксид Ga_2O_3 , гидроксид $\text{Ga}(\text{OH})_3$, хлорид GaCl_3 . Галлий, как и алюминий, легко растворяется в серной и соляной кислотах; оба этих металла реагируют со щелочами с образованием амфотерных гидроксидов.

Германий Ge в Периодической системе находится правее галлия Ga и ниже кремния Si. Германий — серебристо-серое вещество с металлическим блеском. На внешнем энергетическом уровне атома германия, как и у кремния, находится четыре электрона (${}_{32}\text{Ge}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$). Высшая степень окисления германия IV; соединения германия: высший оксид GeO_2 , гидроксид $\text{Ge}(\text{OH})_4$, хлорид GeCl_4 . При нормальных условиях германий (как и кремний) устойчив к действию воздуха и воды, щелочей и кислот, растворяется в царской водке (смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3 или 1 : 4).

8.59. Первый элемент Периодической системы — водород. Масса и размеры атома водорода меньше, чем у атомов всех остальных элементов. Простое вещество H_2 — самый легкий газ, плотность газообразного водорода при $0\text{ }^\circ\text{C}$ $0,0000899\text{ г/см}^3$, водород в 14,5 раз легче воздуха.

Самые низкие температуры кипения у водорода ($-253\text{ }^\circ\text{C}$) и гелия ($-269\text{ }^\circ\text{C}$).

8.60. Обнаружено, что элемент 114 (флеровий) по летучести похож не на свинец (ближайший аналог), а на благородные газы. Для флеровия особенно устойчиво атомарное состояние.

8.61. В третий период Периодической системы входят следующие элементы: натрий Na, магний Mg, алюминий Al, кремний Si, фосфор P, сера S, хлор Cl. Заканчивается период химически инертным аргоном Ar.

Первые три элемента Na, Mg и Al — металлы, следующие элементы Si, P, S, Cl, Ar — неметаллы; высшие степени окисления этих элементов, кроме Ar, совпадают с номером группы. Составим формулы оксидов: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_4O_{10} , Cl_2O_7 .

По периоду слева направо основные свойства оксидов ослабевают, а кислотные свойства усиливаются. Так, Na_2O , MgO — основные оксиды, Al_2O_3 — амфотерный оксид, SiO_2 , P_4O_{10} , Cl_2O_7 — кислотные оксиды.

8.62. В Периодической таблице имеются три тройки элементов, в каждой из которых средний элемент имеет атомную массу, нарушающую ожидаемое монотонное ее изменение.

При составлении Периодической системы Менделеев поставил кобальт перед никелем, теллур — перед иодом, а позже и аргон перед калием, несмотря на то что это противоречило формулировке предложенного им же

^{17}Cl 35,5	^{18}Ar 39,9	^{19}K 39,1
^{26}Fe 55,8	^{27}Co 58,9	^{28}Ni 58,7
^{51}Sb 121,8	^{52}Te 127,6	^{53}I 126,9

периодического закона (атомный вес никеля меньше, чем у кобальта, а иода меньше, чем у теллура).

Более поздние исследования подтвердили правоту Менделеева. Положения этих элементов в Периодической таблице были совершенно правильно указаны Менделеевым: заряд ядра аргона меньше, чем заряд ядра калия, у кобальта меньше, чем у никеля, а у теллура меньше, чем у иода. Число электронов в атоме равно заряду ядра. Периодическое изменение химических свойств элементов и их соединений связано именно с периодически повторяющимся строением внешней электронной оболочки элементов. Калий находится в IA-группе (группа щелочных металлов) и проявляет свойства щелочного металла; свойства хлора и иода хорошо согласуются с их положением в VIIA-группе (группа галогенов), свойства аргона — с его положением в VIIIA-группе (группа благородных газов), а свойства теллура — с его положением в VIA-группе (группа халькогенов).

8.63. Неорганическая химия — это наука о химических элементах, их соединениях и превращениях, происходящих при химических реакциях. Теоретические основы неорганической химии — периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Периодический закон играет огромную роль при изучении общей и неорганической химии; он позволяет выявлять закономерности изменения свойств химических элементов исходя из их положения в Периодической системе. Поэтому неорганическую химию можно считать иллюстрацией периодического закона, дополненной современными данными о строении вещества и т. д.

8.64. Порядковый номер элемента в Периодической таблице Менделеева — главная характеристика элемента. Порядковый номер равен заряду ядра атома; заряд ядра совпадает с числом протонов в ядре и электронов в атоме.

Элемента с нулевым порядковым номером не существует, так как отсутствие порядкового номера говорит об отсутствии в атоме протонов и электронов.

8.65. Периодом называют горизонтальную последовательность элементов, которая начинается элементом IA-группы (щелочным металлом) и заканчивается элементом VIIIA-группы (благородным газом). Порядок формирования периодов связан с постепенным заселением электронами энергетических подуровней атома. Номер периода в Периодической системе соответствует числу занятых энергетических уровней в атомах рас-

положенных в этом периоде элементов. В Периодической системе имеется семь периодов: малые (от первого до третьего) и большие (от четвертого до седьмого); в малых периодах — один ряд, в больших — два ряда. В малых периодах слева направо металлические свойства элементов ослабевают, а неметаллические — усиливаются. В четных рядах больших периодов находятся переходные металлы, для которых изменение свойств в ряду слева направо выражено слабо. У элементов нечетных рядов больших периодов свойства элементов в ряду слева направо изменяются так же, как у элементов малых периодов.

8.66. Группой называют вертикальную последовательность элементов, атомы которых обладают однотипной электронной конфигурацией и сходством определенных химических свойств.

8.67. В так называемой короткопериодной таблице элементов большие периоды состоят из двух рядов. Группы обозначают римской цифрой с буквой А или Б. У элементов в группах А идет заполнение *s*- и *p*-подуровней; это *s*-элементы (группы IA и IIA, или в длиннопериодной таблице 1 и 2) и *p*-элементы (группы IIIA — VIIIA, или 13—18). В группах Б находятся элементы, в которых заселяются *d*-подуровни; это *d*-элементы (группы IB — VIIB, VIIIB(0), VIIIB(1) и VIIIB(2), или 3—12). Для *f*-элементов номера групп не предусмотрены; в Периодической системе их условно помещают вместе с лантаном и актинием, в те же клетки.

8.68. Водород формально помещают в IA-группу Периодической системы, так как на внешнем электронном уровне его атома в основном состоянии находится один электрон (электронная конфигурация атома водорода $1\text{H}: 1s^1$). Такое же электронное строение внешней атомной орбитали имеют атомы щелочных металлов, расположенные в IA-группе.

Нередко знак водород можно увидеть в VIIA-группе Периодической системы, поскольку для заполнения внешнего энергетического уровня (и перехода к устойчивой конфигурации $1s^2$) атому водорода не хватает всего одного электрона, как и элементам VIIA-группы (последним — до устойчивой восьми электронной конфигурации внешнего энергетического уровня).

8.69. Впервые *d*-элементы появляются в четвертом периоде; *f*-элементы расположены в шестом и седьмом периодах.

8.70. Правило Клечковского имеет исключения. Валентные электроны, не завершив полное заселение *s*-орбиталей, могут появиться на *d*-орбиталях или вместо *4f*-орбиталей заселять *5d*-орбитали. Например, у хрома на *4s*-орбитали и у молибдена на *5s*-орбитали (VIB-группа) только по одному электрону, зато по пять на *3d*- и *4d*-орбиталях. Это обусловлено высокой устойчивостью наполовину заполненных *d*-подуровней. Поэтому для атомов хрома и молибдена более выгодна электронная конфигурация $(n - 1)d^5ns^1$, чем $(n - 1)d^4ns^2$. Еще более устойчив полностью заселенный *d*-подуровень, поэтому для атомов Cu, Ag и Au (IB-группа) внешним энергетическим подуровням $(n - 1)d^{10}ns^1$ соответствует более низкая энергия, чем для $(n - 1)d^9ns^2$.

8.71. Номер периода в Периодической системе соответствует числу энергетических уровней элемента, заселенных электронами, а номер группы — числу валентных электронов на внешнем энергетическом уровне.

Составим электронные формулы атомов элементов с указанными координатами:

а) (4 период, IА-группа): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$;

б) (5 период, VA-группа): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$;

в) (6 период, IVБ-группа): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2$;

г) (4 период, VIIIБ1-группа): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$;

д) (5 период, IB-группа): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$.

8.72. Наиболее слабосвязанные с ядром электроны находятся на внешнем энергетическом уровне атома. Их называют валентными. Валентные электроны участвуют в образовании химических связей и определяют поведение атомов в химических реакциях. Чем меньше валентных электронов содержит атом, тем легче он эти электроны отдает (т. е. проявляет свойства восстановителя). И наоборот, чем больше валентных электронов в атоме, тем активнее он присоединяет чужие электроны (проявляет свойства окислителя).

8.73. Радиусы атомов находятся в периодической зависимости от порядкового номера элементов. В группах радиусы атомов элементов с возрастанием порядкового номера увеличиваются, так как увеличивается число электронных слоев. Однако в группах радиусы изменяется менее заметно, чем в периодах, и неравномерно. Это связано со значительным уменьшением радиусов при заполнении d - и f -орбиталей у элементов длинных периодов (d - и f -сжатие).

8.74. По периоду слева направо энергия ионизации увеличивается, что обусловлено тем, что от s -элементов IА-группы к p -элементам VIIIA-группы увеличивается заряд ядра и изменяется число валентных электронов; однако энергия ионизации уменьшается при появлении на p -подуровне первого и четвертого (первого спаренного) электронов. Это объясняется тем, что атомы элементов, у которых внешние подуровни заполнены полностью (s^2) или наполовину (p^3), обладают повышенной устойчивостью.

8.75. Поскольку энергия ионизации атомов элементов увеличивается по периоду слева направо, можно было бы ожидать, что энергия ионизации атома бора больше энергии ионизации атома бериллия, а энергия ионизации атома кислорода больше энергии ионизации атома азота. Однако для атомов бора и бериллия энергии ионизации 8,30 и 9,32 эВ соответственно, а энергии ионизации атомов кислорода и азота 13,62 и 14,53 эВ. Достаточно высокие значения энергии ионизации атомов бериллия и азота обусловлены тем, что их внешние подуровни заполнены полностью (s^2 у ${}_4\text{Be}$) или наполовину (p^3 у ${}_7\text{N}$) и поэтому обладают повышенной устойчивостью.

8.76. Элементы с порядковыми номерами 1—20 находятся в первых четырех периодах (1—4). Период начинается элементами, которые обладают типичными металлическими свойствами: Li, Be, Na, Mg, K, Ca. Металлические свойства проявляет также алюминий, расположенный по диагонали от бериллия. Вследствие диагональной периодичности литий по свойствам близок к магнию, а бериллий — к алюминию.

Из перечисленных металлов самый химически активный калий (элемент третьего периода), так как сверху вниз по IА-группе увеличивается атомный радиус, уменьшается энергия ионизации, возрастает восстановительная способность щелочного металла и его активность.

Элементы первого периода H и He — неметаллы. Все неметаллы второго и третьего периодов относятся к *p*-элементам: B, C, N, O, F, Ne, Si, P, S, Cl, Ar.

Самый химически активный неметалл — фтор. Активность неметалла в химической реакции оценивают по способности его атомов отнимать электроны у атомов других элементов. Атому фтора (${}_{9}\text{F}: 1s^2 2s^2 2p^5$) до образования устойчивой (полностью заполненной) конфигурации внешнего энергетического уровня не хватает только одного электрона, и фтор имеет самое высокое значение электроотрицательности. Фтор способен активно принимать электроны (и не может их отдавать).

8.77. Периоды Периодической системы начинаются элементами, атомы которых имеют один валентный электрон, — щелочными металлами, например Li и Na. В периоде эти элементы характеризуются самой высокой восстановительной способностью. При движении по периоду слева направо, т. е. по мере увеличения числа электронов на внешнем энергетическом уровне, восстановительные свойства элементов ослабевают, а окислительные — усиливаются; фтор F_2 и хлор Cl_2 — очень сильные окислители.

8.78. Диагональная периодичность — это повторяемость химических свойств элементов вдоль диагоналей Периодической таблицы.

а) Бор и кремний близки по физическим и химическим свойствам. Соответствующие простые вещества инертные и тугоплавкие. Их оксиды обладают кислотными свойствами, гидриды подвергаются необратимому гидролизу. Борная и кремневая кислоты — очень слабые кислоты.

б) Простые вещества углерод и фосфор — неметаллы-диэлектрики. Элементы C и P в низших степенях окисления проявляют восстановительные свойства, а в высших — образуют кислотные оксиды (CO_2 , P_4O_{10}) и слабые кислоты (H_2CO_3 , H_3PO_4).

8.79. а) По группе сверху вниз радиусы атомов увеличиваются, так как возрастает число энергетических уровней. Радиус аниона всегда больше радиуса соответствующего атома. Таким образом, в ряду F^- , Cl^- , Br^- радиусы ионов (так же, как радиусы атомов в ряду F, Cl, Br) увеличиваются.

б) По периоду слева направо по мере увеличения заряда ядра (и усиления притяжения внешних электронов к ядру) радиусы атомов уменьшаются.

ся, особенно заметно у элементов малых периодов. Итак, в ряду Na, Mg, Al (третий период) радиусы атомов уменьшаются.

в) В ряду катионов Nd^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} радиусы ионов уменьшаются (см. подробное объяснение в пункте б).

К главе 9

9.1. Это правило обусловлено тем, что чаще всего химическая связь образуется парой электронов.

9.2. Термин «валентность» возник в рамках классической теории химической связи. По мере внедрения в химию физических моделей валентность пытались качественно и количественно описать с помощью электронных представлений. В то же время некоторые ученые, особенно физики, достаточно скептически относятся к этому понятию. В квантовомеханических теориях химической связи термина «валентность» нет. Использование этого понятия ограничено определенными рамками, однако для химиков оно остается фундаментальным.

Валентность характеризует способность атомов соединяться в более сложные частицы (молекулы или ионы). Неоднозначность появляется при попытках количественного выражения валентности. В настоящее время приняты следующие представления о валентности:

- валентность элемента — это число ковалентных связей, которые атом этого элемента образует в частице
- валентность — это число передаваемых электронов или протонов.

Валентность атома в соединении, участвующем в ОВР, совпадает с числом эквивалентов окислителя/восстановителя при превращении простого вещества в соединение (либо наоборот) в «одноэлектронном» процессе восстановления/окисления. Например, марганец в перманганат-ионе MnO_4^- соответствует 7 эквивалентам «одноэлектронного» восстановителя (в реакции восстановления до металлического марганца), число эквивалентов для осмия в тетраоксиде осмия OsO_4 равно 8, для рения в триоксиде рения ReO_3 — 6 и т. д.

Если превращение в простое вещество осуществляется не при восстановлении, а при окислении, перед числом эквивалентов ставят знак минус «—».

Численное значение валентности никак не связано ни с зарядом на атомах, ни с числом связей, ни с кратностью химической связи.

9.3. Представления Косселя и Льюиса основаны на идеях Бора, который полагал, что химическая связь возникает благодаря наличию у двух атомов электронов, способных образовывать общие орбиты. В метане, согласно модели Бора, химическая связь осуществляется электронами, орбит которых направлены к вершинам тетраэдра, а полярность связи объясняется сдвигом плоскости электронной орбиты к атому углерода.

В основе методов валентных связей и молекулярных орбиталей лежат разные способы решения волнового уравнения Шрёдингера.

9.4. В 1929 г. Дирак высказал предположение, что «фундаментальные законы, необходимые для математического описания значительной части физики и всей химии, полностью известны, и проблема заключается только в том, что применение этих законов приводит к уравнениям слишком сложным, чтобы их можно было решить». Благодаря развитию компьютерной техники сейчас становится все более популярным применение неэмпирических методов для решения различных задач. Однако полуэмпирические модели (а значит, и экспериментальные данные) по-прежнему востребованы. Это связано с тем, что на современном теоретическом уровне описание сложных систем остается сложной задачей, требующей ряда произвольных допущений.

9.5. Длина связи между атомами галогенов увеличивается с увеличением их радиусов (в VIIA-группе сверху вниз).

9.6. Это объясняется тем, что увеличение электронной плотности в пространстве между ядрами атомов способствует их сближению, т. е. уменьшению длины связи.

9.7. Параметры связи в молекулах халькогеноводородов:

Молекула	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Длина связи, пм	96	134	146	169
Валентный угол, град.	105	92	91	90
Энергия связи Э–Н, кДж/моль	463	347	276	238
Дипольный момент, Д	1,84	0,92	0,24	

9.8. Ковалентная связь ослабевает потому, что с увеличением расстояния уменьшается электростатическое притяжение электронов связи к ядрам атомов, а в случае ионной связи электростатическое притяжение разноименных ионов ослабевает.

9.9. Эффективный заряд атома в частице характеризует реальную степень переноса заряда между атомами. Степень окисления равна заряду атома, рассчитанному в предположении о ионной природе всех связей. Чем выше степень окисления, тем меньше степень ионности связи и тем сильнее эффективный заряд отличается от степени окисления.

9.10. Рассмотрим алгоритм определения геометрии частицы (молекулы или иона) по методу Гиллеспина на примере молекулы POCl₃.

1. Определим сумму электронов в валентной оболочке центрального атома Р. Для этого сложим число валентных электронов центрального атома (пять), число электронов концевых атомов, участвующих в образовании связи (два электрона от одного атома кислорода и три — по одному от каждого трех атомов хлора); заряд всей частицы равен нулю.

2. Полученное число (10) разделим на 2, т. е. определим общее число пар электронов (пять пар), и вычтем число пар, соответствующих π -связям (в двойных связях), равное 1. Следовательно, $q = 4$.

3. Неподделанных пар электронов в молекуле POCl_3 нет.

4. Таким образом, форма рассматриваемой частицы — тетраэдр (искаженный).

9.11. Ионная связь определяется кулоновским притяжением.

9.12. В соединениях AlF_3 , AlCl_3 и AlBr_3 разность электроотрицательностей атомов 2,68, 1,41 и 1,32. Следовательно, можно предположить, что в хлориде и бромиде алюминия связь преимущественно ковалентная, в фториде алюминия — преимущественно ионная. Однако на самом деле кристалл AlF_3 не следует представлять ни в виде решетки с чередующимися ионами Al^{3+} и F^- , ни в виде решетки с ионами Al^{3+} и AlF_6^{3-} . Энергии решеток, рассчитанные на основе таких формальных ионов, размещенных на наблюдаемых межатомных расстояниях, имеют ограниченную достоверность. В то же время исходя из предположения, что связи между атомами алюминия и фтора чисто ковалентные, решетку AlF_3 также не удастся описать достоверно. Структура AlCl_3 также неоднозначна. Его кристаллы состоят из слоев, содержащих гексакоординационные атомы алюминия. Установлено, что при температуре плавления структурные единицы решетки представлены тетракоординационными молекулярными димерами Al_2Cl_6 . В результате этого происходит существенное увеличение объема вещества (до 85%) и уменьшение его электропроводности почти до нуля. В газовой фазе при низких температурах (150—200 °C) основными частицами остаются молекулярные димеры. Однако при более высоких температурах часть димеров распадается на плоские треугольные молекулы AlCl_3 . Соединения алюминия с бромом и иодом в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях состоят из молекулярных димеров (Al_2Br_6 и Al_2I_6).

9.13. Разность электроотрицательностей атомов связи в указанных соединениях составляет 1,82, 2,87, 1,74, 1,24. Следовательно, степень ионности должна уменьшаться в ряду б, а, в, г; дать количественную оценку степени переноса заряда от аниона к катиону трудно. Расчеты показывают, что в NaCl заряды на частицах отличаются от чисто ионного случая всего на несколько процентов, в то время как в LiI — более чем на 0,33.

9.14. Правило отношения радиусов практически бесполезно для галогенидов щелочных элементов: согласно этому правилу LiCl , LiBr и LiI должны иметь тетраэдрическую координацию, а NaF , KF , KCl , RbF , RbCl , RbBr и CsF — структуру типа CsCl . На самом деле все эти соединения имеют структуру NaCl . Это связано с тем, что перекрывание p -орбиталей максимально вдоль ортогональных направлений x , y и z , соответствующих кристаллической решетке структурного типа NaCl .

9.15. В соединениях элементов IIА-группы наблюдается более заметное отклонение природы связи от ионной, чем в соединениях щелочных металлов. Дело в том, что достаточно большой заряд катионов M^{2+} и их меньший (по сравнению с катионами элементов IА-группы) радиус способствуют более сильной деформации анионов. Почти во всех соединениях бериллия связи ковалентные (за исключением оксида бериллия BeO , который, как и другие халькогениды бериллия, имеет структуру вюртцита ZnS). Вклад ионной составляющей обуславливает высокую температуру плавления BeO ($2507\text{ }^\circ\text{C}$) и очень малое давление пара ниже этой температуры. Теплопроводность оксида бериллия выше, чем у оксидов неметаллов и даже некоторых металлов. Оксид бериллия BeO достаточно химически устойчив. Другие оксиды элементов IIА-группы имеют структуру $NaCl$. Энергия кристаллической решетки этих оксидов очень велика; температуры плавления: MgO $2832\text{ }^\circ\text{C}$, CaO $2627\text{ }^\circ\text{C}$, SrO $2665\text{ }^\circ\text{C}$, BaO $1913\text{ }^\circ\text{C}$ (для всех значений $\pm 30\text{ }^\circ\text{C}$).

9.16. Энергия отталкивания атомов при их сближении складывается из энергий электростатического межэлектронного и межъядерного отталкивания. В результате межэлектронного отталкивания электронная плотность в пространстве между ядрами двух взаимодействующих атомов уменьшается, что приводит к увеличению энергии отталкивания ядер (при взаимодействии электронов двух атомов экранирование ядер уменьшается и усиливается их электростатическое отталкивание). Чем больше радиус электронной оболочки, тем сильнее отталкивание зависит от расстояния.

9.17. Энергию кристаллической решетки по циклу Борна — Габер можно вычислить по формуле

$$E_0(CaO) = -\Delta_f H^\circ(CaO) + \Delta_{ат} H^\circ(Ca) + 1/2 \Delta_{дисс} H^\circ(O_2) + \\ + E_{i1}(Ca) + E_{i2}(Ca) + A_{e1}(O) + A_{e2}(O) = \\ = 635 + 178 + 249 + 589 + 1145 - 141 + 798 = 3453 \text{ кДж/моль}$$

По уравнению Борна — Ланде (все величины в единицах СИ):

$$E_0(MgO) = \frac{N_A A q^+ q^-}{4\pi\epsilon(r_+ + r_-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \\ = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 \cdot 2^2 (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} (100 + 140) \cdot 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{7}\right) = 3542000 \text{ Дж/моль}$$

Полученные значения практически совпадают, следовательно в оксиде кальция связь ионная.

У оксида кальция кристаллическая решетка того же типа, что и у хлорида лития. Сумма ионных радиусов различается незначительно. Однако кристаллическая решетка оксида кальция состоит из двухзарядных ионов, взаимодействие между которыми более сильное, чем в решетке хлорида лития, построенной из однозарядных ионов.

9.18. Взаимодействие между катионами и анионами усиливается от Cs^+ к Li^+ и от F^- к I^- .

9.19. Максимальную температуру плавления имеет фторид натрия, минимальную — иодид лития.

9.20. Сульфид-ион легче поляризуется, чем оксид-ион, поэтому для возбуждения его электронов требуется меньшая энергия, и многие сульфиды поглощают кванты видимого света.

9.21. Перечисленные свойства обусловлены наличием «электронного газа».

9.22. В RbAu и CsAu наблюдается частичное ионное связывание. Ковалентные связи между атомами металлов наблюдаются, например, в кластерах (которые содержат связи металл—металл).

9.23. Металлы и неметаллы можно сравнивать только в тех агрегатных состояниях, в которых взаимодействие их молекул, атомов или ионов достаточно велико, т. е. в твердом или жидком.

9.24. При высоких температурах вещества находятся в газообразном состоянии, и металлическая связь реализоваться не может. При высоких давлениях многие неметаллы (например, селен) приобретают металлические свойства.

9.25. В ряду HHal ($\text{Hal} \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) на атомах водорода положительный эффективный заряд, на атомах галогенов отрицательный; заряд на атомах уменьшается от 0,25 до 0,04.

9.26. Рассмотрим образование связи в рамках метода ВС на примере катиона аммония. Атом азота имеет три неспаренных $2p$ -электрона, которые образуют σ -связи с $1s$ -электронами трех атомов водорода. В молекуле аммиака атом азота имеет неподеленную электронную пару ($2s^2$), которая участвует в образовании связи с катионом водорода (имеющим свободную $1s$ -орбиталь). При этом происходит гибридизация трех $2p$ - и одной $2s$ -орбиталей атома азота; гибридные орбитали направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом азота. Результат — четыре одинаковые двухэлектронные σ -связи.

9.27. Да, наблюдается. В молекулах S_2 и O_2 энергия связи 426 и 498 кДж/моль.

9.28. В молекуле N_2 осуществляется перекрывание двух p_z -орбиталей с образованием σ -связи, а также двух p_x - и p_y -орбиталей с образованием двух π -связей.

9.29. Не могут существовать частицы BeF_6^{4-} , OF_4 , BF_6^{3-} и SO_4 .

9.30. Для предсказания строения PSF_3 и POF_3 можно использовать метод Гиллеспи или определить гибридизацию АО. Электронографические исследования показывают, что POF_3 обладает тетраэдрической структурой с межатомным расстоянием P—O 1,44 Å, расстоянием P—F 1,52 Å и углами F—P—F 101°. Структура PSF_3 аналогична структуре POF_3 ; приведем структурные параметры: расстояния P—S и P—F 1,87 и 1,53 Å, углы F—P—F 100°.

9.31. Обе молекулы имеют линейную форму, однако в случае XeF_2 (sp_3d -гибридизация АО ксенона) у центрального атома имеются три пары неподеленных электронов.

9.32. В частицах NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- и NO_3^- валентные углы $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 134, 180, 115 и 120° соответственно.

9.33. Валентные углы изменятся, поскольку изменится число неподеленных электронных пар центрального атома.

9.34. Ковалентная связь полярная, если электроотрицательности связанных атомов разные; в этом случае происходит смещение общей электронной пары к более электроотрицательному атому. В молекуле фтороводорода вектор дипольного момента направлен от H к F , в молекуле циановодорода — от H к N .

9.35. Молекулы симметричного строения неполярны, даже если они содержат полярные связи.

9.36. Молекулы CO_2 , PF_5 , PF_5 и SF_6 симметричны и, следовательно, неполярны (дипольный момент равен нулю); остальные молекулы несимметричны и, следовательно, полярны (дипольные моменты отличны от нуля).

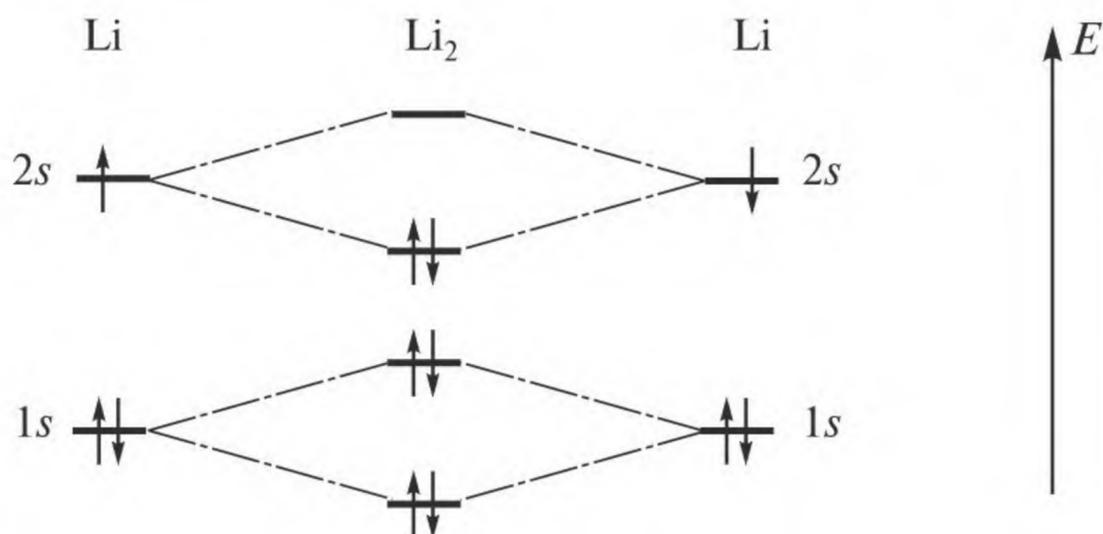
9.37. Молекулы AlF_3 и AsF_5 симметричны и, следовательно, неполярны (дипольный момент равен нулю); молекула AsF_3 несимметрична и, следовательно, полярна (дипольный момент отличен от нуля).

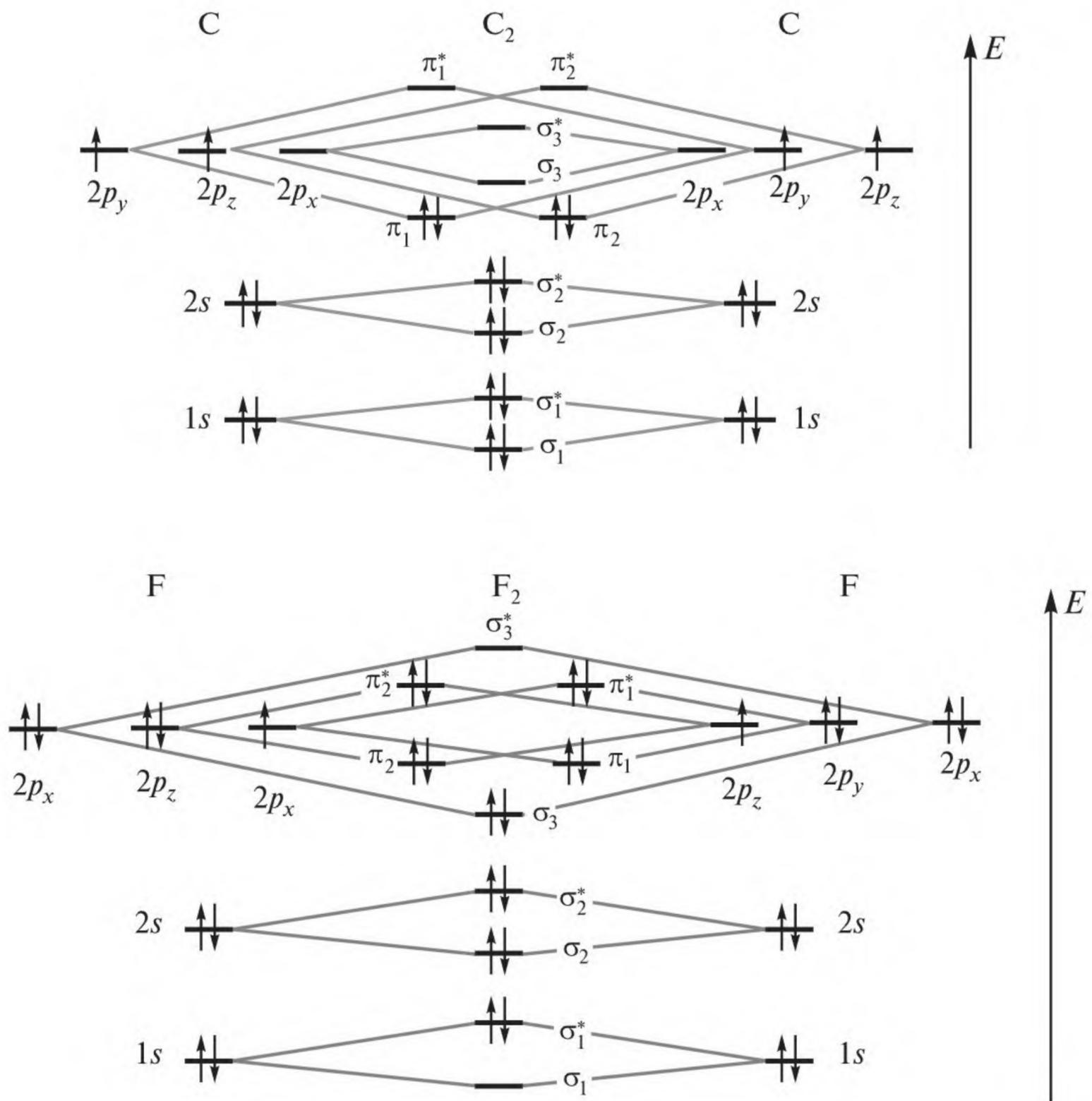
9.38. а) $\mu(\text{H}_2\text{O}) > \mu(\text{OF}_2)$; б) $\mu(\text{ClO}_2) < \mu(\text{Cl}_2\text{O})$; в) $\mu(\text{CSeO}) > \mu(\text{CSO})$.

В случаях (а) и (б) на дипольный момент оказывает влияние неподеленная электронная пара. В случае (в) различие дипольных моментов молекул обусловлено разной полярностью связей.

9.39. Для образования связи необходимо, чтобы число электронов в области связывания превышало число электронов в области разрыхления. Таким образом, связь образуется в случаях (а) и (г).

9.40. Построим диаграммы молекулярных орбиталей для указанных частиц:





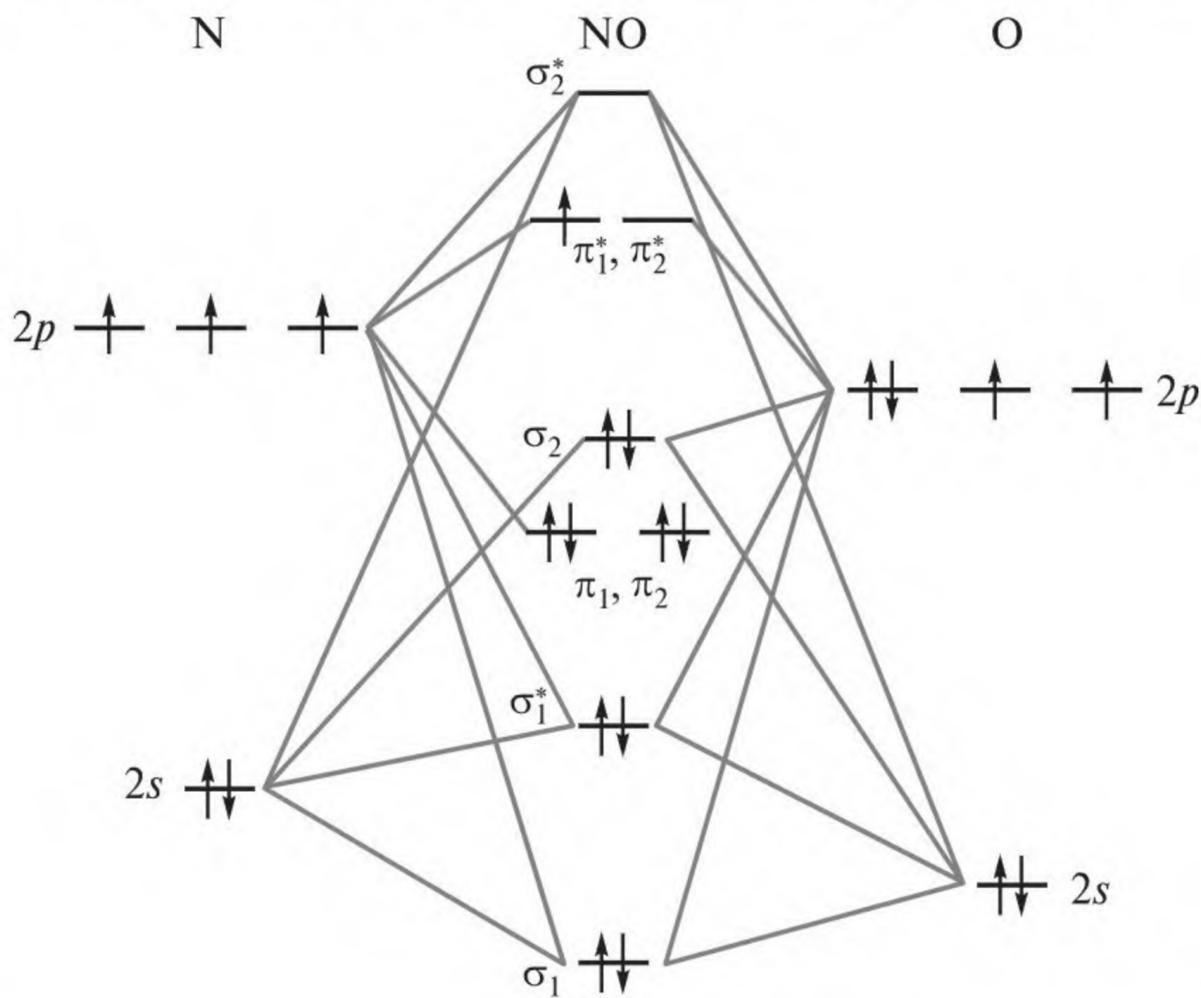
В частицах Li_2 , C_2 и F_2 порядок связи 1, 2, 1 соответственно.

9.41. Возможно существование тех частиц, для которых порядок связи больше нуля (H_2^- , B_2^0 , H_2^+ , C_2^+ , C_2^-).

9.42. Энергия связи в указанных частицах:

Частица	H_2^+	H_2	H_2^-	H_2^{2-}
E_0 , кДж/моль	260	436	18	—
Частица	B_2	C_2	N_2	O_2
E_0 , кДж/моль	280	605	945	498
Частица	O_2^+	O_2	O_2^-	OH^-
E_0 , кДж/моль	646	498	397	463
Частица	Li_2^+	Li_2	Li_2^-	LiH
E_0 , кДж/моль	125	102	92	236

9.43. Рассмотрим диаграмму молекулярных орбиталей молекулы NO.

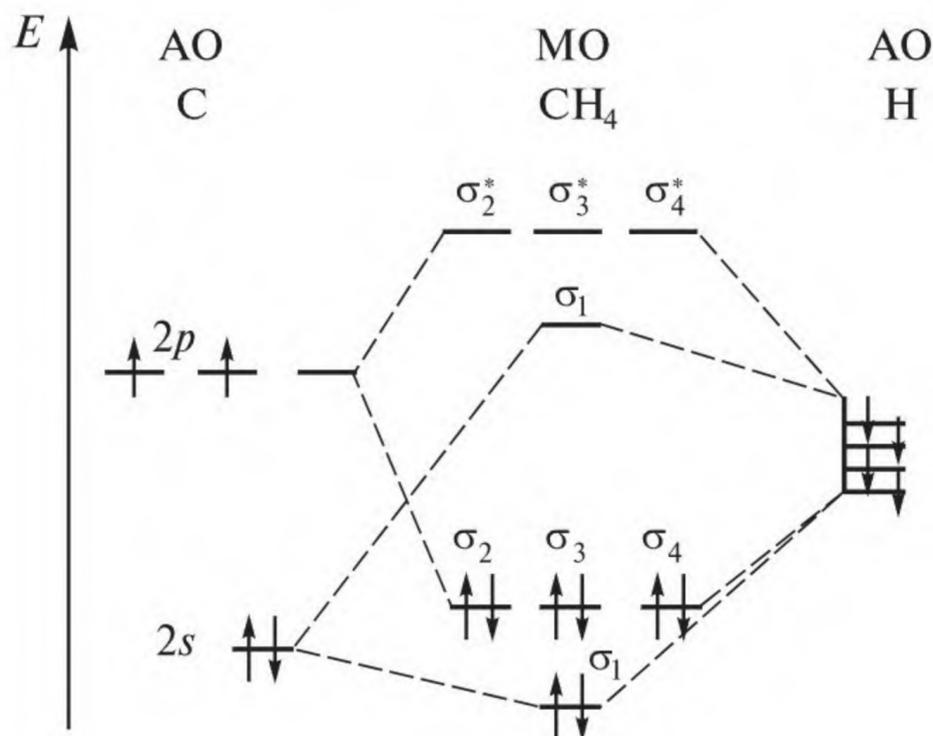


Для катиона и аниона получим другие диаграммы, так как в катионе на один электрон меньше, в анионе — на один электрон больше. В NO порядок связи 2,5; катион NO^+ — прочная частица, $w = 3$; для аниона NO^- $w = 2$. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными:

Частица	NO^+	NO	NO^-
Энергия связи E_0 , кДж/моль	1051	632	506

9.44. Из перечисленных частиц парамагнитны H_2^- и H_2^+ .

9.45. Построим диаграммы молекулярных орбиталей для указанных частиц:



В обеих молекулах валентные электроны всех атомов заселяют (полностью) связывающие молекулярные орбитали, а разрыхляющие орбитали электронов не содержат. Этим объясняется высокая устойчивость рассматриваемых частиц.

К главе 10

10.1. Увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия способствует возрастанию температур фазовых переходов (плавление, кипение). В частности, температуры кипения благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe $-268,93$; $-246,04$; $-185,8$; $-153,22$; $-108,12$ °C. Это обусловлено увеличением поляризуемости атомов благородных газов сверху вниз по VIIIA-группе и усилением их дисперсионного взаимодействия.

10.2. Самая низкая температура кипения характеризует вещество с наименьшим межмолекулярным взаимодействием (в ряду рассматриваемых соединений — водород, между молекулами которого возможно только дисперсионное взаимодействие). Между молекулами монооксида углерода существует также ориентационное и индукционное взаимодействие (температура кипения CO более высокая, чем у H_2). Наконец, для хлороводорода характерно сильное ориентационное взаимодействие (и максимальная среди рассматриваемых веществ энергия межмолекулярного взаимодействия), поэтому у HCl температура кипения самая высокая.

10.3. Полярные вещества лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных, потому что в первом случае наибольший вклад в энергию межмолекулярных связей вносит ориентационное взаимодействие диполей, а во втором — дисперсионное взаимодействие неполярных молекул.

10.4. Симметричная водородная связь образуется только с участием атомов фтора (самого электроотрицательного элемента): в этом случае величина зарядов δ^+ на атоме водорода и δ^- на атоме фтора настолько значительна, что энергия водородной связи (а значит, и ее длина) практически равна энергии обычной ковалентной связи H—F. В большинстве водородных соединений других неметаллов содержатся несимметричные водородные связи.

10.5. В 3-гидроксибензойной кислоте имеются межмолекулярные водородные связи, которые разрушаются (с поглощением энергии) при плавлении и гидролизе этой кислоты. В 2-гидроксибензойной кислоте содержится внутримолекулярная водородная связь; в этом случае плавление и протолитическое отщепление катиона водорода не требуют разрыва водородной связи, т. е. дополнительных затрат энергии.

10.6. Электроотрицательность водорода 2,1. Если в водородном соединении присутствуют атомы А и В, электроотрицательность которых мень-

ше, чем у водорода, они не смогут придать атому водорода положительный заряд, поэтому водородные связи в таких веществах не образуются.

10.7. Катион H_9O_4^+ может быть представлен в виде $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Три молекулы воды, которые окружают катион оксония, ориентированы относительно друг друга тетраэдрически (из-за неподеленных электронных пар атома кислорода, участвующих в sp^3 -гибридизации). Анион H_7O_4^- может быть представлен в виде $\text{OH}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; три молекулы воды, окружающие гидроксид-ион, также ориентированы относительно друг друга тетраэдрически.

10.8. В случае молекулы HF в образовании водородных связей участвуют и атом водорода, и атом фтора (т. е. формируются две водородные связи). В случае молекулы H_2O в образовании двух водородных связей участвуют оба атома водорода, а еще две водородные связи образует атом кислорода.

10.9. Температуры фазовых переходов воды в отсутствие водородных связей можно рассчитать теоретически путем экстраполяции температур фазовых переходов в ряду халькогеноводородов (вода — сероводород — селеноводород — теллуrowодород); при таком подходе вода должна иметь температуры кипения и плавления -79 и $-85,5$ °C соответственно.

10.10. Молекулы достаточно большого размера и определенной (стержнеобразной или дискообразной) формы могут длительное время сохранять взаимную ориентацию в пространстве и образовывать стабильные упорядоченные структуры (жидкие кристаллы).

10.11. Растворы, которые содержат молекулы достаточно большого размера и стержнеобразной (или дискообразной) формы, могут быть жидкими кристаллами.

10.12. Влияют два основных фактора — температура и внешнее электрическое поле.

10.13. Кристаллические вещества характеризуются более прочными химическими связями между частицами, чем аморфные, следовательно, они должны быть термодинамически устойчивее. Отсюда следует, что энергия Гиббса образования кристаллических веществ ниже, чем аморфных.

10.14. При переходе вещества из аморфного состояния в кристаллическое происходит образование новых химических связей между частицами, которые служат узлами кристаллической решетки, и сопровождается выделением энергии (экзотермический процесс).

10.15. Стекло — это переохлажденная жидкость. При большой механической нагрузке существует опасность его внезапной кристаллизации, которая сопровождается разрушением стеклянного изделия.

10.16. В веществах с атомными и ионными кристаллическими решетками между частицами формируются прочные ковалентные и ионные связи; разрушение таких связей при плавлении требует больших затрат энергии и происходит только при достаточно высоких температурах. В веществах с молекулярными кристаллическими решетками частицы связаны слабы-

ми межмолекулярными силами, поэтому для разрушения кристаллической решетки не требуется высокая температура.

10.17. В ионных кристаллах частицы связаны преимущественно электростатически; между ними имеется также небольшое ковалентное взаимодействие. Атомные кристаллы характеризуются ковалентными межатомными связями. В металлических кристаллах присутствует металлическая связь, а в молекулярных — ковалентные связи внутри молекул и силы межмолекулярного взаимодействия.

10.18. а) Алмаз имеет тетраэдрическую кристаллическую решетку, графит слоистую (связи между слоями более слабые, чем в слоях).

б) Стекло — аморфное вещество, кварц имеет тетраэдрическую кристаллическую решетку.

10.19. Необратимое превращение белого фосфора в черный происходит при очень высоком давлении (более 1,2 ГПа).

10.20. При нормальных условиях термодинамически устойчив только графит, а алмаз и другие модификации углерода метастабильны. При атмосферном давлении и температуре выше 1200 К алмаз начинает переходить в графит; при температуре выше 2100 К это превращение осуществляется за секунды. Переход графита в алмаз происходит при температуре 3000 К и давлении 11—12 ГПа. В 1980-е гг. в СССР было обнаружено, что в условиях динамического нагружения (когда прилагаются быстровозрастающие усилия) углеродсодержащих материалов могут образовываться алмазоподобные структуры, получившие название «ультрадисперсных алмазов» (УДА). В настоящее время часто применяют термин «наноалмазы», так как размер этих частиц составляет единицы нанометров. Позже УДА были получены при детонации взрывчатых веществ со значительным отрицательным кислородным балансом (недостаток O_2), например смеси тротила с гексогеном. УДА могут образоваться также при ударе небесных тел о Землю в присутствии углеродсодержащих материалов, например УДА были обнаружены в лесной подстилке в зоне падения Тунгусского метеорита.

10.21. Эти нестехиометрические соединения содержат избыточное количество электронов, посредством которых осуществляется электрическая проводимость.

10.22. Слоистые соединения включения щелочных металлов с графитом проявляют свойства, характерные для щелочных металлов (реагируют с водой с образованием щелочей и водорода, а также с кислородом и другими окислителями).

К главе 11

11.1. Формула соединения — $K[Co(NH_3)_2Cl_4]$.

11.2. В рассматриваемом соединении: комплексообразователь — катион железа(III), лиганды — цианид-ионы (кислотные остатки циановодо-

родной кислоты HCN), внутренняя сфера — анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, внешняя сфера — катионы калия, координационное число комплексообразователя 6. Заряды комплексного иона и комплексообразователя определяют арифметически. Во внешней сфере три катиона калия имеют общий заряд $3+$; поскольку соединение в целом электронейтрально, заряд комплексного иона $3-$. Общий заряд лигандов (шесть анионов CN^-) $6-$. Следовательно, заряд комплексообразователя (иона железа) $3+$.

11.3. Рассмотрим на примере $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$:

- внешняя сфера — ионы K^+ ,
- внутренняя сфера — комплексный ион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$,
- заряд центрального иона металла равен $4+$,
- заряд комплексного иона равен $2-$.

11.4.

- а) $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонилкобальт,
- б) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ — бис(циклопентадиенил)железо,
- в) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ — катион тетрааквамеди(II),
- г) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ — тетрагидроксицинкат-ион,
- д) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ — катион гидроксопентааквахрома(III).

11.5. Формулы комплексных соединений:

- а) тетрафтороборат калия — $\text{K}[\text{BF}_4]$,
- б) тетрагидридоборат алюминия — $\text{Al}[\text{BH}_4]$,
- в) хлорид диамминсеребра(I) — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$,
- г) дицианоаргентат(I) натрия — $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

11.6. Основные классификационные признаки комплексных соединений:

- заряд комплекса (катионные, анионные, нейтральные комплексы);
- природа лигандов (аква-, аммин-, гидроксо- и ацидокомплексы, комплексы со смешанными лигандами);
- состав внешней сферы (комплексная соль, кислота, основание).

В соответствии с этой классификацией:

- а) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ — анионный комплекс, гидроксокомплекс, соль;
- б) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ — анионный комплекс, ацидокомплекс, кислота;
- в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ — катионный комплекс, аминокомплекс, основание.

11.7. Наименее устойчивы комплексы с лигандами, которые существуют в свободном виде (при комнатной температуре) в газообразном состоянии. Аммиакаты разрушаются даже при небольшом нагревании, теряя молекулы газообразного аммиака.

11.8. Аммиак депротонирует одну из гидроксогрупп диметилглиоксима, а оставшийся атом кислорода образует водородную связь с гидроксильной группой из другой молекулы диметилглиоксима. В результате образуется дополнительный шестичленный цикл.

11.9. Молекула ЭДТА содержит четыре кислотных и два основных донорных центра. Дентатность ЭДТА равна шести.

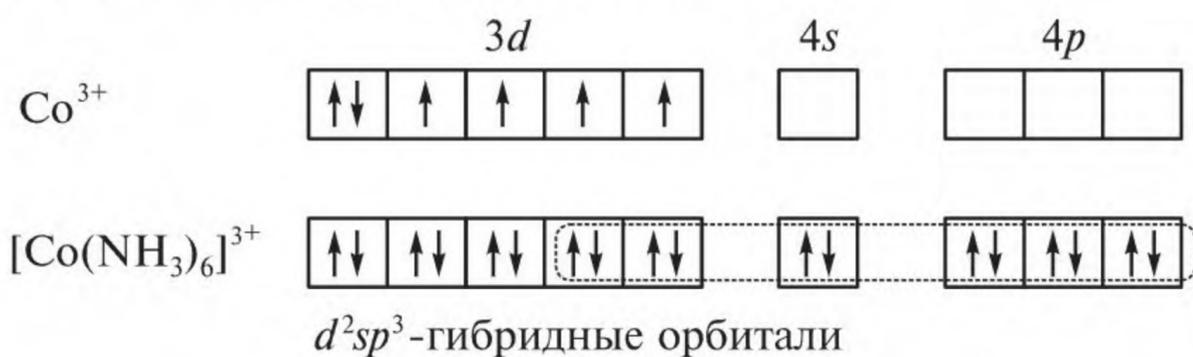
11.10. Достоинством метода валентных связей (ВС) считается его наглядный характер при качественном описании строения частиц. С помощью метода ВС можно правильно предсказывать возможные значения КЧ комплексообразователя, геометрию комплексов переходных металлов (в ряде случаев), а также объяснить их магнитные свойства. Именно благодаря методу ВС впервые стало возможным разделение комплексов на ионные и ковалентные, а состояний — на внешне- и внутриорбитальные, а также использование теории гибридизации.

Основной недостаток метода ВС — неоднозначность получаемых результатов, что связано с тем, что одну и ту же взаимную пространственную ориентацию связей можно описывать несколькими электронными формулами (и, наоборот, для одной электронной конфигурации возможно различное расположение связей). В таких случаях выбор типа гибридизации и геометрической конфигурации требует использования дополнительных данных (как правило, экспериментальных).

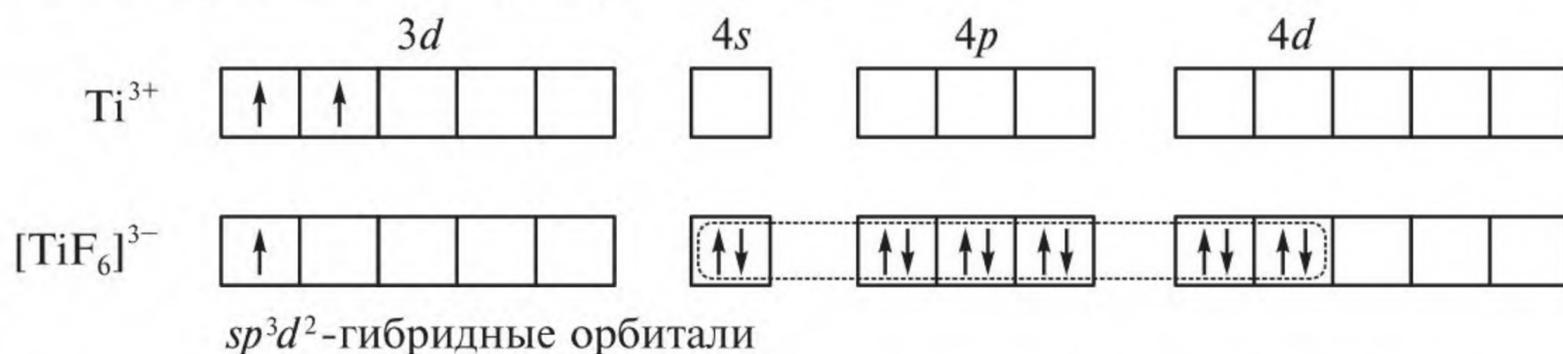
Теория ВС не позволяет анализировать электронные спектры комплексных соединений (основной источник наших знаний об их составе и геометрии), объяснить различия в окраске комплексов и многое другое. К недостаткам этого метода относится также произвольный выбор параметров при проведении расчетов и громоздкость вычислений.

11.11. Рассмотрим некоторые примеры.

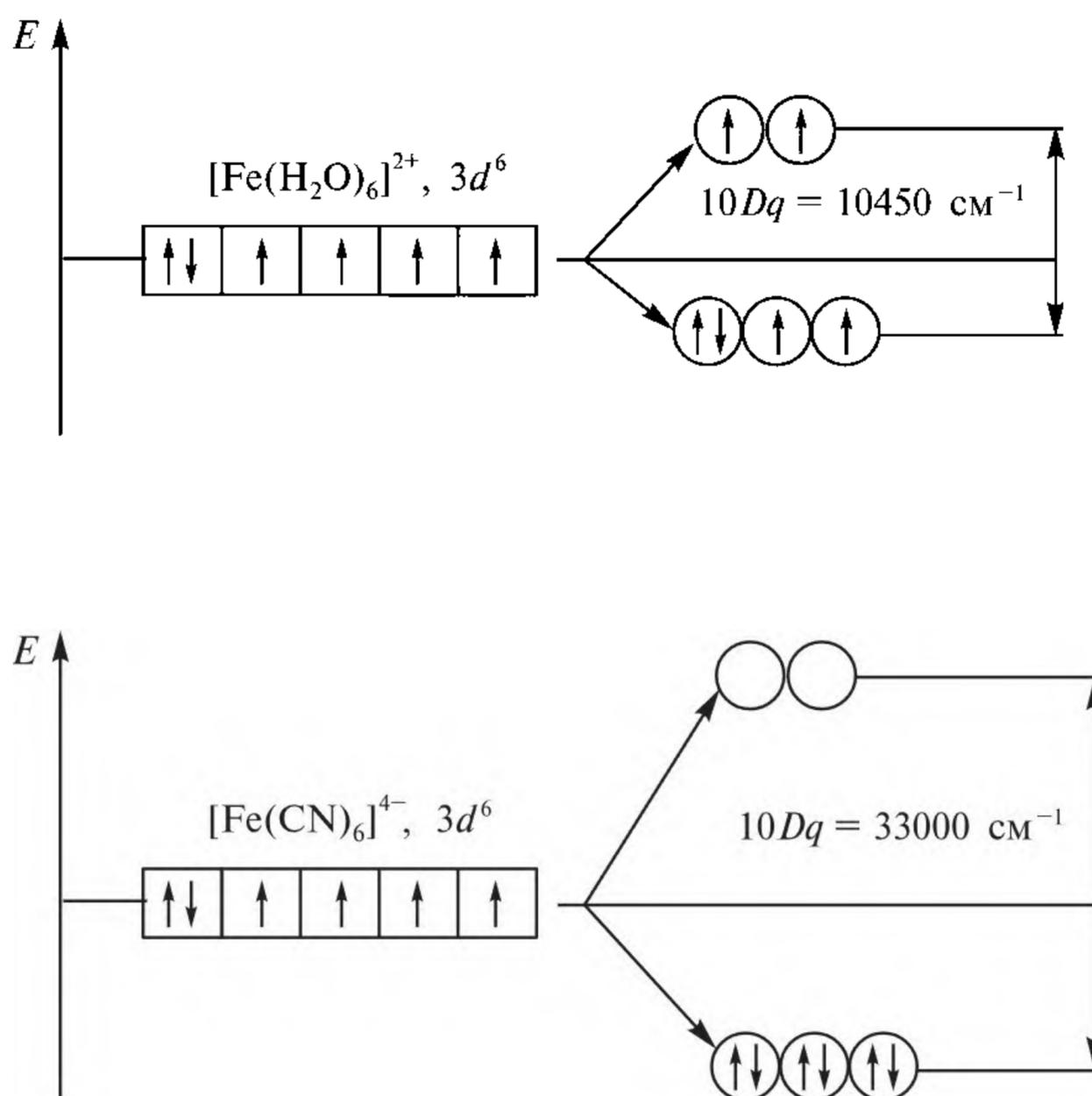
а) При образовании $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ необходимо возбуждение свободного иона кобальта(III), что приводит к полному спариванию его электронов и высвобождению двух орбиталей; на них размещаются две электронные пары от лигандов. Ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ диамагнитен.



б) В комплексе $[\text{TiF}_6]^{3-}$ электрон $3d$ -подуровня (в ионе Ti^{3+}) не затрагивается, а две электронные пары лигандов занимают более высокий по энергии $4d$ -подуровень. Ион $[\text{TiF}_6]^{3-}$ парамагнитен.

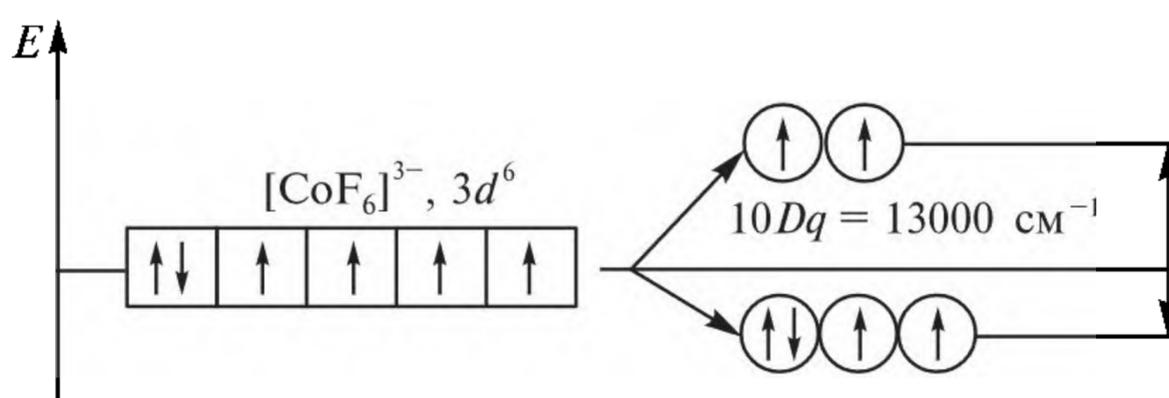


11.12. Рассмотрим комплексы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для этих ионов могут быть представлены следующим образом:



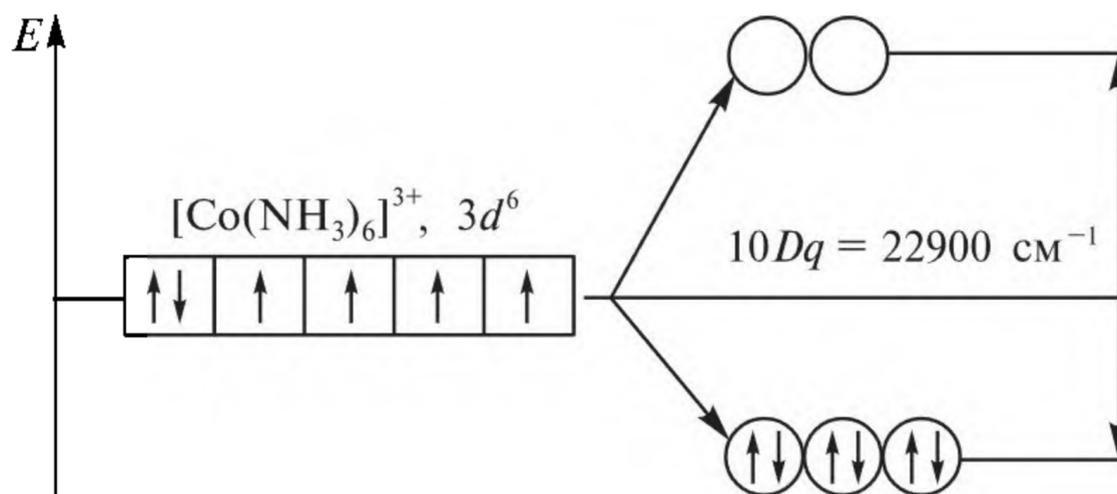
Лиганды H_2O создают слабое поле; обмен электронами между $t_{2g}(d_\pi)$ - и $e_g(d_\gamma)$ -орбиталями не вызывает затруднений, поэтому число неспаренных электронов в комплексном ионе такое же, как и в условном ионе железа(II). Рассматриваемый аквакомплекс высокоспиновый и парамагнитный. Лиганды CN^- , наоборот, вызывают значительное расщепление d -АО (33000 cm^{-1}). Следовательно, все шесть электронов разместятся на t_{2g} -орбиталях. Выигрыш энергии, получаемый при таком заселении орбиталей, значительно выше энергетических затрат, обусловленных спариванием электронов. Таким образом, комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ низкоспиновый и диамагнитный.

11.13. Рассмотрим электронное строение октаэдрических комплексных ионов $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Фторид-ион F^- — лиганд слабого поля. Следовательно, заселение электронами атомных орбиталей комплексообразователя происходит по схеме:



Поскольку в анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($10Dq = 13000 \text{ см}^{-1}$), четыре электрона (исходного $3d^6$ -подуровня кобальта(III)) размещаются на e_g -орбиталях, а два — на t_{2g} -орбиталях. Рассматриваемый комплексный ион высокоспиновый и парамагнитный.

В соответствии с расположением в спектрохимическом ряду, аммиак NH_3 относится к лигандам среднего поля, но в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, учитывая высокую степень окисления комплексообразователя, его можно считать лигандом сильного поля.



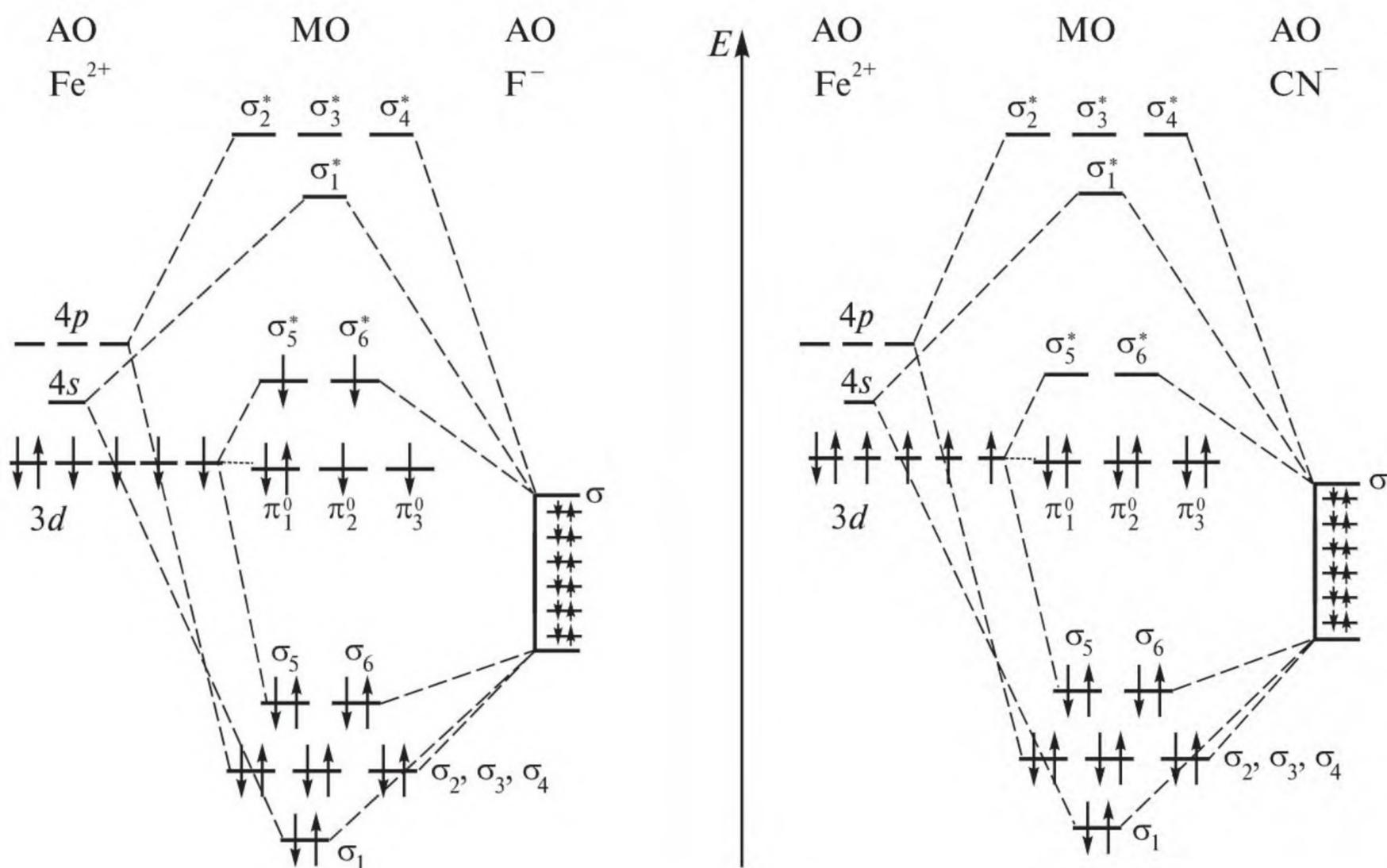
Поскольку лиганды NH_3 создают в ионе сильное кристаллическое поле ($10Dq = 22900 \text{ см}^{-1}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на e_g -орбиталях. Поэтому комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ относится к низкоспиновым и не содержит неспаренных электронов; он диамагнитен.

11.14. Первый из перечисленных комплексов низкоспиновый и не содержит неспаренных электронов. Второй комплекс высокоспиновый — содержит четыре неспаренных электрона, поэтому он — парамагнетик.

11.15. Оксид имеет структуру нормальной шпинели, так как для $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ ЭСКП в октаэдрическом и тетраэдрическом поле равна нулю, а $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ более стабилен в октаэдрическом поле. Поэтому марганцевая шпинель должна иметь нормальное распределение ионов. У иона $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ в октаэдрическом поле конфигурация $t_{2g}^3 e_g^1$. Согласно теореме Яна — Теллера, в этом случае возможно снятие вырождения при тетрагональном искажении.

11.16. Прежде всего отметим, что ЭСКП для иона $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ в октаэдрическом поле ($12Dq$) больше, чем ЭСКП для тетраэдра ($8Dq$) независимо от силы поля, что сразу делает образование тетраэдрической конфигурации маловероятной. Кроме того, при наличии очень сильного кристаллического поля (как в рассматриваемом случае) именно плоскоквадратная геометрия позволяет разместить все восемь валентных электронов иона никеля(II) на четырех наиболее низких по энергии МО (d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} , d_{xy}). В случае тетраэдрической конфигурации это было бы затруднительно.

11.17. Диаграммы молекулярных орбиталей для указанных комплексов:



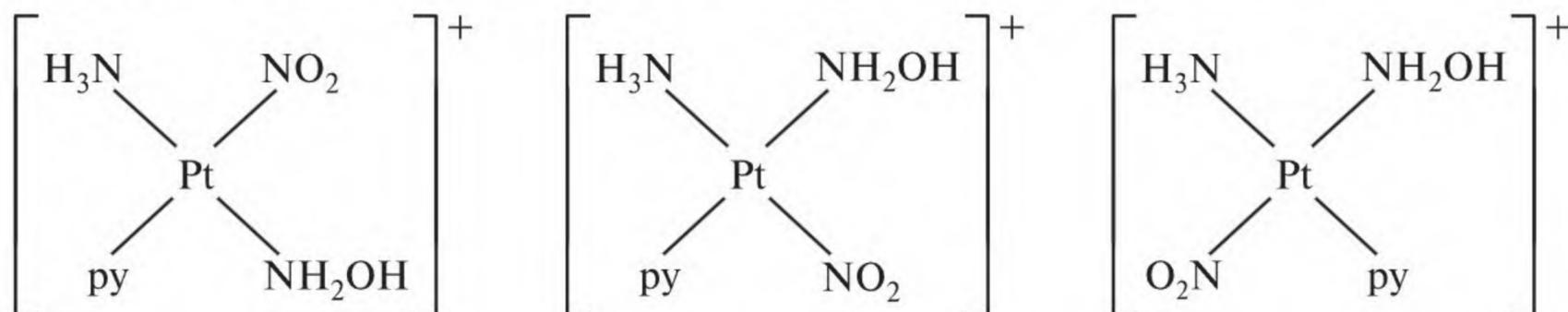
11.18. Все перечисленные комплексы кобальта и марганца высокоспиновые.

11.19. Первый комплекс содержит лиганды сильного поля, поэтому он низкоспиновый; второй комплекс (с лигандами слабого поля) высокоспиновый. В первом случае число неспаренных электронов 2, а во втором 4. В соответствии с формулой $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ магнитные моменты этих комплексов $\sim 2,8$ и $\sim 4,9 \mu_B$.

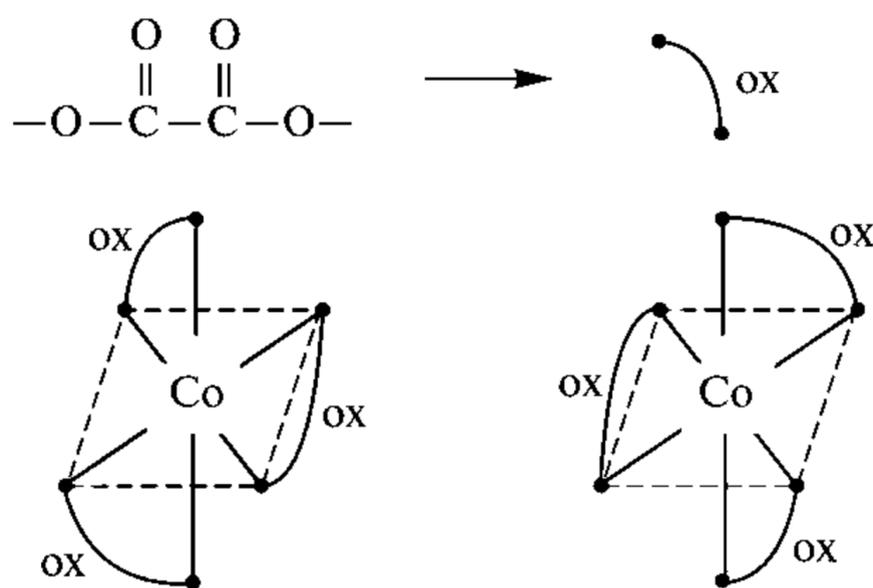
11.20. Координированная молекула аммиака проявляет кислотные свойства, потому что в комплексе неподеленная электронная пара на атоме азота (которая обычно стремится присоединить H^+) участвует в связи, что и устраняет основные свойства NH_3 .

11.21. Эта реакция образования координационного соединения из «бинарных» соединений протекает по схеме: $A + :B \rightarrow A-B$ (A — кислота, B — основание).

11.22. Для комплекса $[Pt(py)(NH_3)(NH_2OH)(NO_2)]Cl$ были получены все три теоретически возможных изомера:



11.23. Поскольку полное изображение бидентатного оксалатного лиганда неудобно, его часто обозначают в виде дуги, соединяющей вершины октаэдра:



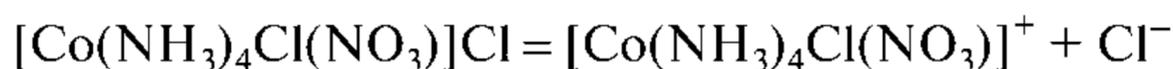
Лиганды в оптических изомерах комплексного аниона $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ расположены так, что один анион — зеркальное изображение другого. Ни при каком взаимном расположении анионов их составные части полностью не совпадут, так же как левая рука никогда не совпадает с правой.

11.24. Можно добиться постепенного превращения одного изомера в другой, изменяя pH либо температуру раствора; например, введение избытка кислоты и охлаждение способствуют образованию $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, а нагревание — переходу к $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

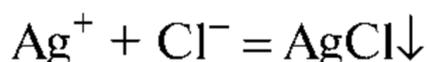
11.25. Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, нитрат дихлоротетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ при растворении в воде диссоциирует на комплексный катион и нитрат-ионы:



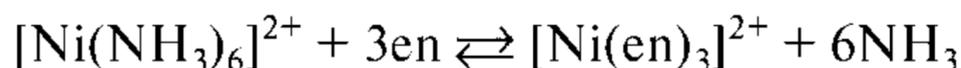
При добавлении к такому раствору AgNO_3 осадок хлорида серебра выпасть не может. Другой ионный изомер, хлорид нитратохлоротетраамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$, при растворении в воде диссоциирует иначе:



При добавлении AgNO_3 из этого раствора выпадает осадок:

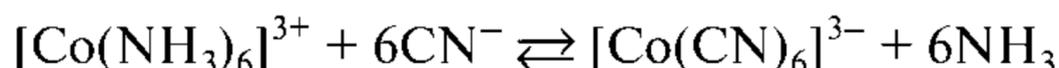


11.26. Аммиак в комплексе никеля(II) легко замещается на молекулы этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (en), поскольку образуется более прочный комплекс с тремя пятичленными хелатными циклами:



Образование хелатного комплекса приводит к увеличению «беспорядка», т. е. увеличению энтропии системы (образуется семь частиц вместо четырех); это и есть движущая сила этой реакции.

11.27. Рассмотрим равновесие:



Константа равновесия этой реакции:

$$K_c = \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

Используя выражения для констант образования комплексов:

$$\beta_{6(1)} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}$$

$$\beta_{6(2)} = \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Co}^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

получим:

$$K_c = \frac{\beta_{6(2)}}{\beta_{6(1)}} \approx \frac{10^{64}}{10^{35}} = 10^{29} \gg 1$$

Поскольку константа равновесия много больше единицы, равновесие существенно сдвинуто вправо, и цианокомплекс при достаточной концентрации цианид-ионов образуется с практически 100%-м выходом.

11.28. Прямой связи между устойчивостью и инертностью комплекса не существует. Так, инертный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в кислой среде термодинамически неустойчив — его константа образования 10^6 ; лабильный комплекс $[\text{HgI}_4]^{2-}$ в тех же условиях гораздо более устойчив — константа образования 10^{30} .

11.29. Основные характерные черты лабильных и инертных комплексов:

- комплексы с электронами на разрыхляющих орбиталях лабильны;
- среди октаэдрических комплексов $3d$ -металлов инертны только комплексы с конфигурациями t_{2g}^6 и t_{2g}^3 ;
- комплексы $4d$ - и $5d$ -металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих МО, инертны;
- чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни соответствующего лабильного комплекса.

11.30. В октаэдрах для систем с одинаковыми (или близкими по свойствам) лигандами существует заметное межлигандное отталкивание, которое препятствует протеканию реакций замещения по ассоциативному механизму. Кроме того, внедрение дополнительного лиганда в сбалансированную электронную систему октаэдрического иона должно вызывать определенные затруднения, которые отсутствуют при протекании реакции по диссоциативному механизму.

11.31. Поскольку *транс*-влияние NH_3 меньше, чем *транс*-влияние Cl^- , на диагонали $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ лиганды замещаются легче, чем хлоридный лиганд в *транс*-положении к NH_3 . Следовательно, должен образоваться комплекс *цис*- $[\text{PtNH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$.

При взаимодействии аммиака с ионом $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ ситуация иная. Молекула этилена обладает более высоким *транс*-влиянием, чем ион Cl^- , и более подвижен хлоридный лиганд в *транс*-положении к молекуле этилена. Взаимодействие приведет к образованию *транс*-изомера.

11.32. В реакциях образуются *цис*- и *транс*-изомеры соответственно, причем никогда нельзя получить по первой реакции только *транс*-изомер, а по второй — только *цис*-изомер.

11.33. Запишем условие равновесия реакции межлигандного обмена:

$$K_c = \frac{[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}][\text{CN}^-]^6} =$$

$$= \frac{[c_0(\text{I}) - c_{\text{ост}}(\text{I})][c_0(\text{II}) - 6(c_0(\text{I}) - c_{\text{ост}}(\text{I}))]^6}{[c_{\text{ост}}(\text{I})][c_0(\text{III}) - 6(c_0(\text{I}) - c_{\text{ост}}(\text{I}))]^6} = \frac{\beta_{6(2)}}{\beta_{6(1)}} = 10^{29}$$

Вторые слагаемые в квадратных скобках соответствуют изменению концентраций лигандов в результате обмена и стремятся к нулю при уменьшении $\text{Co}(\text{I})$. Поэтому вначале реакции ими можно пренебречь. Тогда

$$c_{\text{ост}} = \frac{c_0(\text{I})}{K_c (c_0(\text{III})c_0(\text{II}))^6 + 1} = \frac{10^{-2}}{\left(10^{29} \cdot \left(\frac{0,12}{0,5}\right)^6 + 1\right)} = 4 \cdot 10^{-28} \text{ моль/л}$$

Видно, что остаточная концентрация амминокомплекса исчезающе мала. Теперь можно рассчитать остаточную концентрацию этого комплекса с учетом изменений концентраций лигандов в ходе реакции (равных $\pm 6c_0(\text{I})$):

$$c_{\text{ост}}(\text{I}) = \frac{10^{-2}}{\left(10^{-2} \cdot \left(\frac{0,06}{0,56}\right)^6 + 1\right)} \approx 10^{-25} \text{ моль/л}$$

11.34. Для определения направления химического процесса при произвольных концентрациях реагентов (исходных веществ и продуктов реакции) удобнее всего сопоставить с константой равновесия величину Π , называемую произведением реакции и определяемую, как и константа равновесия, через концентрации реагентов в любых (равновесных или неравновесных) условиях.

$$\Pi = \frac{c_{\text{I}^-}^4}{c_{[\text{HgI}_4]^{2-}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2}$$

Если $\Pi = K_c$, система находится в состоянии химического равновесия. При $\Pi > K_c$ значение Π уменьшается, $\Pi \rightarrow K_c$, и реакция протекает в обратном направлении. Если в рассматриваемой системе присутствует твердый

оксид ртути(II), происходит его растворение. Если же твердая фаза отсутствует, можно сказать, что система способна растворять оксид ртути(II). При $\Pi < K_c$, произведение реакции Π увеличивается, $\Pi \rightarrow K_c$, и реакция протекает в прямом направлении, в рассматриваемом случае с образованием осадка оксида ртути(II).

Зададим начальные концентрации компонентов: $c_0([\text{HgI}_4]^{2-}) = 0,01$ моль/л, $c_0(\text{I}^-) = 0,01$ моль/л. Если раствор нейтрален,

$$\Pi = \frac{0,01^4}{0,01 \cdot 10^{-14}} = 10^8 > K_c$$

Следовательно, этот раствор способен растворять оксид ртути(II). Для уменьшения Π надо увеличить концентрацию гидроксид-иона. Выделение осадка начнется при $\Pi = K_c$, т. е. при следующей концентрации гидроксид-иона:

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c_{\text{I}^-}^4}{K_c \cdot c_{[\text{HgI}_4]^{2-}}}} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{10^{-4} \cdot 10^2}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Таким образом, разрушение комплекса при подщелачивании раствора вполне возможно. Если же начальная концентрация иодид-иона 0,1 моль/л, разрушение комплекса начнется лишь при концентрации щелочи 10 моль/л, т. е. устойчивость комплекса резко повышается в присутствии избытка лиганда.

Определим α — полноту разрушения комплекса или, иначе говоря, полноту осаждения оксида ртути(II), при $c_0([\text{HgI}_4]^{2-}) = c_0(\text{I}^-) = 0,01$ моль/л и $c_0(\text{OH}^-) = 0,4$ моль/л. Поскольку

$$\alpha = \frac{c_0([\text{HgI}_4]^{2-}) - [\text{HgI}_4]^{2-}}{c_0([\text{HgI}_4]^{2-})} = \frac{[\text{I}^-] - c_0(\text{I}^-)}{4c_0([\text{HgI}_4]^{2-})} = \frac{c_0(\text{OH}^-) - [\text{OH}^-]}{2c_0([\text{HgI}_4]^{2-})}$$

можно записать следующие выражения для равновесных концентраций компонентов:

$$[\text{I}^-] = c_0(\text{I}^-) + 4c_0([\text{HgI}_4]^{2-})\alpha = 0,01 + 0,04\alpha$$

$$[\text{HgI}_4]^{2-} = c_0([\text{HgI}_4]^{2-})(1 - \alpha) = 0,01(1 - \alpha)$$

$$[\text{OH}^-] = c_0(\text{OH}^-) - 2c_0([\text{HgI}_4]^{2-})\alpha = 0,4 - 0,02\alpha$$

Подставим найденные равновесные концентрации в условие равновесия:

$$K_c = \frac{(0,01 + 0,04\alpha)^4}{0,01(1 - \alpha)(0,4 - 0,02\alpha)^2} = 10^{-4}$$

Поскольку известно, что $0 < \alpha < 1$, это уравнение четвертой степени проще всего решать методом подбора; $\alpha = 0,22$, или 22%. Таким образом,

даже при небольшом избытке лиганда полностью разрушить комплекс не просто.

11.35. Таким же способом, как и в предыдущей задаче, из условия $\Pi = K_c$ находим концентрацию сульфид-иона, при которой начинается осаждение сульфида ртути(II).

$$c_{S^{2-}} = \frac{c_{I^-}^4}{K_c \cdot c_{0[HgI_4]^{2-}}}$$

При $c_{0([HgI_4]^{2-})} = c_{0(I^-)} = 0,01$ моль/л концентрация сульфид-ионов 10^{-21} моль/л; если $c_{0(I^-)} = 0,1$ моль/л, то $c_{(S^{2-})} = 10^{-17}$ моль/л. Таким образом, разрушение комплекса начинается уже при очень небольших концентрациях сульфид-иона; при любых $c_{S^{2-}} \geq c_{0[HgI_4]^{2-}}$ комплекс разрушается практически полностью.

11.36. Можно рассмотреть любые два независимых равновесия из трех сосуществующих в системе (образование комплекса с константой равновесия β_4 , отщепление протона катионом аммония с константой равновесия K_a , протонирование комплекса с константой равновесия K_c), т. е. одной константы равновесия

$$K_c = \frac{1}{\beta_4 K_a^4}$$

и начальных условий для расчета pH полуразрушения комплекса недостаточно.

Так как $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = [Cu^{2+}]$, из условия равновесия с константой β_4 запишем

$$[NH_3] = \beta_4^{-\frac{1}{4}} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

т. е. практически весь аммиак, который первоначально содержался в смеси, а также половина связанного в комплекс, протонирован. Иначе говоря, $[NH_4^+] = 0,12$ моль/л. Это позволяет найти равновесную концентрацию катионов оксония:

$$[H_3O^+] = [NH_4^+] K_c^{-\frac{1}{4}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

что соответствует $pH = 6,7$. При бóльшем подкислении комплекс разрушается практически полностью.

11.37. При растворении цианида меди(I) происходит подкисление раствора, вследствие чего концентрация $[Cu(CN)_2]^-$ в растворе, т. е. растворимость S цианида меди(I), равна $[H_3O^+]$ и вычисляется по формуле

$$S = \sqrt{K_c \cdot c_{(HCN)}} = 10^{-3} \text{ моль/л или } 90 \text{ мг/л}$$

Полученное значение растворимости невелико; однако здесь очень важно то, что протекание реакции в прямом направлении принципиально возможно. При меньшем количестве цианида меди(I) он полностью растворится в 1 М HCN, т. е. реакция растворения этой соли может идти в прямом направлении до конца (химически необратимо).

11.38. В паре $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{2-}$ комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{2-}$ выступает как сильный восстановитель, тогда как комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, содержащий в качестве комплексообразователя катион Co^{3+} , — очень слабый окислитель. Эти свойства диаметрально противоположны свойствам свободных катионов пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (очень высокая окислительная способность Co^{3+} и очень слабая восстановительная способность Co^{2+}). Такое различие в свойствах соединений кобальта связано с тем, что константы образования комплексов $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{2-}$ отличаются на 45 порядков (10^{64} и 10^{19}).

11.39. Для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ константа образования имеет порядок 10^{44} , для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \sim 10^{37}$. Вследствие этого стандартный электродный потенциал пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} +0,54$ В, а для пары свободных катионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} +0,77$ В. Таким образом, цианид-ионы в комплексах железа стабилизируют степень окисления +3 комплексообразователя.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Классификация неорганических веществ	4
1.1. Развитие понятий о химических элементах, веществах простых и сложных	4
1.2. Классификация на основе поведения в водных растворах	6
1.3. Классификация по строению и типу связей	9
1.4. Классификация по составу	12
1.5. Классификация простых веществ	14
1.5.1. Металлы	15
1.5.2. Неметаллы	17
1.5.3. Простые вещества с амфотерными свойствами	18
1.5.4. благородные газы	19
1.6. Классификация неорганических соединений	20
1.6.1. Гидроксиды	20
1.6.2. Оксиды	26
1.6.3. Соли	29
2. Химические реакции	33
2.1. Составление уравнений реакций	33
2.1.1. Реакции ионного обмена	33
2.1.2. Окислительно-восстановительные реакции	34
2.2. Стехиометрические расчеты в химии	43
2.2.1. Расчеты по уравнениям реакций	44
2.2.2. Закон эквивалентов. Расчеты	45
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ	
3. Энергетика химических реакций	48
3.1. Основные понятия химической термодинамики.	48
3.1.1. Материя, вещество, энергия	49
3.1.2. Система, внешняя среда, фаза	50
3.1.3. Внутренняя энергия, теплота и работа	51
3.1.4. Виды термодинамических систем	54
3.2. Первый закон термодинамики	56
3.2.1. Изменение внутренней энергии	56
3.2.2. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия	58
3.2.3. Энтальпия образования вещества	60
3.2.4. Закон Гесса и его следствия	62
3.2.5. Зависимость энтальпии от температуры и давления	65

4. Направление химической реакции	68
4.1. Необратимые и обратимые процессы	68
4.1.1. Направленность процессов в химии	68
4.1.2. Понятия необратимости и обратимости в термодинамике.	70
4.2. Второй закон термодинамики.	72
4.2.1. Энтропия.	73
4.2.2. Энтропия вещества и ее зависимость от температуры и давления	74
4.2.3. Энтропия реакции	78
4.3. Направление реакции в закрытой системе. Критерий.	81
4.3.1. Энергия Гиббса	81
4.3.2. Энтальпийный и энтропийный факторы	84
4.3.3. Энергия Гельмгольца	87
4.4. Скорость химической реакции	88
4.4.1. Основные понятия	88
4.4.2. Односторонние реакции.	90
4.4.3. Влияние температуры на скорость химической реакции	94
4.5. Направление окислительно-восстановительных реакций	96
4.5.1. Гальванические элементы и окислительно-восстановительные электроды	96
4.5.2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы	99
4.5.3. Направление окислительно-восстановительных реакций. Критерий.	103
4.5.4. Стандартные электродные потенциалы и способы их представления	106
5. Химическое равновесие	110
5.1. Условие равновесия	110
5.1.1. Основные положения	110
5.1.2. Химический потенциал	113
5.1.3. Уравнение изотермы химической реакции	114
5.1.4. Степень протекания реакции	117
5.2. Закон действующих масс.	118
5.2.1. Развитие представлений	118
5.2.2. Константы равновесия.	123
5.2.3. Сдвиг химического равновесия.	128
5.2.4. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Уравнение Нернста	132
5.3. Фазовые равновесия	136
5.3.1. Условия фазовых равновесий	136
5.3.2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	138
5.3.3. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем.	142
5.3.4. Очистка веществ	149

ОСНОВЫ ХИМИИ РАСТВОРОВ

6. Общие свойства растворов	152
6.1. Основные определения.	152
6.2. Термодинамика процесса растворения	154
6.3. Растворы неэлектролитов	161
6.3.1. Законы Рауля	161
6.3.2. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа	167
7. Химические равновесия в растворах	169
7.1. Равновесия в растворах электролитов	169
7.1.1. Электролитическая диссоциация.	169
7.1.2. Гетерогенные ионные равновесия	171
7.2. Кислотно-основные равновесия	174
7.2.1. Теории кислот и оснований	174
7.2.2. Протолитические равновесия.	176
7.2.3. Гидролиз	185
7.2.4. Совместные протолитические и гетерогенные равновесия	188

ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

8. Строение атома	198
8.1. Развитие представлений о строении атома. Электронное строение атома	198
8.2. Принципы описания квантовых систем.	203
8.3. Уравнение Шрёдингера для атома водорода	207
8.4. Многоэлектронные атомы.	214
8.5. Основные характеристики атома	220
8.6. Строение атомного ядра	224
8.7. Радиоактивность. Ядерные реакции	227
8.8. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	237
8.8.1. Историческая справка. Систематизация элементов до Менделеева	237
8.8.2. Периодический закон, открытый Менделеевым.	241
8.8.3. Структура Периодической системы элементов	246
8.8.4. Периодическое изменение свойств элементов.	250
9. Химическая связь	256
9.1. Развитие представлений о валентности и химической связи. Классические модели химической связи	256
9.2. Параметры химической связи	260
9.3. Ионная связь.	266
9.4. Металлическая связь	275
9.5. Квантовохимические модели ковалентной связи	278
9.5.1. Метод валентных связей	278
9.5.2. Метод молекулярных орбиталей	292

10. Агрегатные состояния вещества	305
10.1. Межмолекулярные взаимодействия	305
10.1.1. Силы Ван дер Ваальса	305
10.1.2. Водородная связь	309
10.2. Конденсированное состояние вещества	313
10.2.1. Жидкости.	313
10.2.2. Твердые вещества	317

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

11. Общие сведения о комплексных соединениях	334
11.1. Состав комплексных соединений	334
11.2. Номенклатура комплексных соединений	337
11.3. Классификация комплексных соединений	339
11.3.1. Комплексы с неорганическими лигандами.	339
11.3.2. Комплексы с органическими лигандами	342
11.4. Химическая связь в комплексных соединениях.	346
11.4.1. Метод валентных связей	346
11.4.2. Теория кристаллического поля	352
11.4.3. Метод молекулярных орбиталей	361
11.4.4. Теория кислот и оснований Льюиса	365
11.5. Изомерия комплексных соединений	368
11.5.1. Внутрисферная изомерия	368
11.5.2. Междусферная изомерия	371
11.6. Свойства комплексных соединений	372
11.6.1. Устойчивость комплексных соединений	372
11.6.2. Реакции с участием комплексных соединений.	385

ОТВЕТЫ.	391
--------------------------	-----

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В двух томах

Том 1

ЗАКОНЫ И КОНЦЕПЦИИ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Художественный редактор *В. А. Прокудин*. Технический редактор *Т. Ю. Федорова*

Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано к использованию 05.10.21.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА)

БЛОЧНЫЙ ВАРИАНТ

H – s-элементы
B – p-элементы
V – d-элементы
U – f-элементы

ПОРЯДКОВЫЙ
НОМЕР

3
Li ЛИТИЙ
6,941

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ
АТОМНАЯ МАССА

1A	1											VIIA						18																	
1	1																	2																	
	H																	He																	
	ВОДОРОД 1,00794																	ГЕЛИЙ 4,002602																	
2	3	4											IIIA						13	IVA	14	VA	15	VIA	16	VIIA	17								
	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne											
	ЛИТИЙ 6,941	БЕРИЛЛИЙ 9,012182																	БОР 10,821	УГЛЕРОД 12,011	АЗОТ 14,00674	КИСЛОРОД 15,9994	ФТОР 18,9984032	НЕОН 20,1797											
3	11	12											IIIB						3	IVB	4	VB	5	VIB	6	VIIБ	7	8	VIIIB	9	10	IB	11	IIБ	12
	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar											
	НАТРИЙ 22,989778	МАГНИЙ 24,3050																	АЛЮМИНИЙ 26,981539	КРЕМНИЙ 28,0855	ФОСФОР 30,973762	СЕРА 32,066	ХЛОР 35,457	АРГОН 39,948											
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
	КАЛИЙ 39,0983766	КАЛЬЦИЙ 40,078	СКАНДИЙ 44,955910	ТИТАН 47,867	ВАНАДИЙ 50,9415	ХРОМ 51,9961	МАРГАНЕЦ 54,93805	ЖЕЛЕЗО 55,845	КОБАЛЬТ 58,93320	НИКЕЛЬ 58,6934	МЕДЬ 63,546	ЦИНК 65,38	ГАЛЛИЙ 69,723	ГЕРМАНИЙ 72,630	МЫШЬЯК 74,92159	СЕЛЕН 78,971	БРОМ 79,904	КРИПТОН 83,798																	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
	РУБИДИЙ 85,4678	СТРОНЦИЙ 87,62	ИТТРИЙ 88,90584	ЦИРКОНИЙ 91,224	НИОБИЙ 92,90637	МОЛИБДЕН 95,95	ТЕХНЕЦИЙ 98	РУТЕНИЙ 101,07	РОДИЙ 102,90550	ПАЛЛАДИЙ 106,42	СЕРЕБРО 107,8682	КАДМИЙ 112,414	ИНДИЙ 114,818	ОЛОВО 118,710	СУРЬМА 121,760	ТЕЛЛУР 127,60	ИОД 126,90447	КСЕНОН 131,293																	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																	
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																	
	ЦЕЗИЙ 132,9055	БАРИЙ 137,327	ЛАНТАН 138,9055	ГАФНИЙ 178,49	ТАНТАЛ 180,9479	ВОЛЬФРАМ 183,84	РЕНИЙ 186,207	ОСМИЙ 190,23	ИРИДИЙ 192,217	ПЛАТИНА 195,084	ЗОЛОТО 196,96657	РТУТЬ 200,592	ТАЛЛИЙ 204,3833	СВИНЕЦ 207,2	ВИСМУТ 208,98040	ПОЛОНИЙ [209]	АСТАТ [210]	РАДОН [222]																	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																	
	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																	
	ФРАНЦИЙ [223]	РАДИЙ [226]	АКТИНИЙ [227]	РЕЗЕРФОРДИЙ [267]	ДУБНИЙ [268]	СИБОРГИЙ [269]	БОРИЙ [267]	ХАССИЙ [270]	МЕЙТНЕРИЙ [278]	ДАРМШТАДТИЙ [281]	РЕНТГЕНИЙ [282]	КОПЕРНИЦИЙ [285]	НИХОНИЙ [286]	ФЛЕРОВИЙ [289]	МОСКОВИЙ [289]	ЛИВЕРМОРИЙ [293]	ТЕННЕССИН [294]	ОГАНЕСОН [294]																	

ЛАНТАНИДЫ	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	ЦЕРИЙ 140,116	ПРАЗЕОДИМ 140,90766	НЕОДИМ 144,242	ПРОМЕТИЙ [145]	САМАРИЙ 150,36	ЕВРОПИЙ 151,964	ГАДОЛИНИЙ 157,25	ТЕРБИЙ 158,92534	ДИСПРОЗИЙ 162,50	ГОЛЬМИЙ 164,930	ЭРБИЙ 167,259	ТУЛЛИЙ 168,93421	ИТТЕРБИЙ 173,045	ЛЮТЕЦИЙ 174,967
АКТИНИДЫ	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	ТОРИЙ 232,0377	ПРОТАКТИНИЙ 231,03588	УРАН 238,0289	НЕПТУНИЙ [237]	ПЛУТОНИЙ [244]	АМЕРИЦИЙ [243]	КЮРИЙ [247]	БЕРКЛИЙ [247]	КАЛИФОРНИЙ [251]	ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	ФЕРМИЙ [257]	МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	НОБЕЛИЙ [259]	ЛОУРЕНСИЙ [262]

↑ ПЕРИОД
→ ГРУППА

В авторском коллективе – опытные преподаватели Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА и химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Законы и концепции общей и неорганической химии – фундамент химического образования. Усвоение этих основ необходимо при изучении любой области химии и многих родственных дисциплин. Этот материал студенты изучают на начальном этапе обучения общей и неорганической химии, как правило, на первом курсе.

Структура учебного пособия следует классическому подходу, в основе которого периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Специальные главы посвящены химической термодинамике, химии растворов, строению вещества, координационной химии комплексных соединений, причем эти сложные темы изложены на доступном для студента-первокурсника уровне и вместе с тем достаточно строго и полно. По мере необходимости основной текст сопровождают вопросы, на которые в конце пособия приведены ответы (почти всегда с подробными объяснениями и, если это уместно, с расчетами и иллюстрациями).

Для студентов химических, химико-технологических и технических вузов.

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией
академика РАН А. Ю. Цивадзе

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Электрохимический ряд напряжений металлов (ЭХРН)

Li, K, Rb, Ba, Sr, Ca, Na, Ce, Mg, Be, Al, Ti, Mn, V, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

Шкала электроотрицательности по Олреду и Рохову

Элемент	Электро- отрицательность	Элемент	Электро- отрицательность
Fr	0,86	Ag	1,42
Cs	0,86	Ru	1,42
Rb	0,89	Hg	1,44
K	0,91	Pt	1,44
Na	0,93	Tl	1,44
Ra	0,97	Rh	1,45
Ba	0,97	V	1,45
Li	0,97	Cd	1,46
Sr	0,99	Re	1,46
Ac	1,00	Al	1,47
Ca	1,04	Be	1,47
La	1,08	In	1,49
Y	1,11	Os	1,52
Sc	1,20	Ir	1,55
Zr	1,22	Pb	1,55
Hf	1,23	Cr	1,56
Nb	1,23	Mn	1,60
Mg	1,23	Fe	1,64
Mo	1,30	Zn	1,66
Ti	1,32	Bi	1,67
Ta	1,33	Co	1,70
Pd	1,35	Sn	1,72
Tc	1,36	Ni	1,75
W	1,40	Cu	1,75
Au	1,42	Po	1,76

Окончание

Элемент	Электроотрицательность	Элемент	Электроотрицательность
Ga	1,82	Se	2,48
Sb	1,82	C	2,50
At	1,90	S	2,60
B	2,01	Br	2,74
Te	2,02	Cl	2,83
Ge	2,02	Kr	2,94
Rn	2,06	N	3,07
H	2,10	Ar	3,20
As	2,11	O	3,50
I	2,21	F	4,10
Si	2,25	Ne	4,84
P	2,32	He	5,50
Xe	2,40		

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

Кристаллические и ионные радиусы элементовСокращения: HS — высокоспиновый комплекс (от англ. *high spin*),LS — низкоспиновый комплекс (от англ. *low spin*)

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Ag	1	II		0,81	0,67
		IV		1,14	1
		IV		1,16	1,02
		V		1,23	1,09
		VI		1,29	1,15
		VII		1,36	1,22
		VIII		1,42	1,28
	2	IV		0,93	0,79
		VI		1,08	0,94
	3	IV		0,81	0,67
VI			0,89	0,75	

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Al	3	IV		0,53	0,39
		V		0,62	0,48
		VI		0,675	0,535
As	3	VI		0,72	0,58
	5	IV		0,475	0,335
			VI		0,6
Au	1	VI		1,51	1,37
	3	IV		0,82	0,68
			VI		0,99
	5	VI		0,71	0,57
B	3	III		0,15	0,01
		IV		0,25	0,11
		VI		0,41	0,27
Ba	2	VI		1,49	1,35
		VII		1,52	1,38
		VIII		1,56	1,42
		IX		1,61	1,47
		X		1,66	1,52
		XI		1,71	1,57
Be	2	XII		1,75	1,61
		III		0,3	0,16
		IV		0,41	0,27
Bi	3	VI		0,59	0,45
		V		1,1	0,96
		VI		1,17	1,03
	5	VIII		1,31	1,17
VI			0,9	0,76	
Br	-1	VI		1,82	1,96
	3	IV		0,73	0,59
		III		0,45	0,31
	7	IV		0,39	0,25
		VI		0,53	0,39

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
C	4	III		0,06	-0,08
		IV		0,29	0,15
		VI		0,3	0,16
Ca	2	VI		1,14	1
		VII		1,2	1,06
		VIII		1,26	1,12
		IX		1,32	1,18
		X		1,37	1,23
		XII		1,48	1,34
Cd	2	IV		0,92	0,78
		V		1,01	0,87
		VI		1,09	0,95
		VII		1,17	1,03
		VIII		1,24	1,1
		XII		1,45	1,31
Ce	3	VI		1,15	1,01
		VII		1,21	1,07
		VIII		1,283	1,143
		IX		1,336	1,196
		X		1,39	1,25
		XII		1,48	1,34
	4	VI		1,01	0,87
		VIII		1,11	0,97
		X		1,21	1,07
		XII		1,28	1,14
Cl	-1	VI		1,67	1,81
	5	III		0,26	0,12
	7	IV		0,22	0,08
		VI		0,41	0,27
Co	2	IV	HS	0,72	0,58
		V		0,81	0,67
		VI	HS	0,885	0,745
			LS	0,79	0,65
		VIII		1,04	0,9

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Co	3	VI	LS	0,685	0,545
			HS	0,75	0,61
	4	VI	HS	0,54	0,4
			HS	0,67	0,53
Cr	2	VI	HS	0,94	0,8
			LS	0,87	0,73
	3	VI	HS	0,755	0,615
			HS	0,755	0,615
	4	VI	HS	0,55	0,41
			HS	0,69	0,55
	5	VI	HS	0,485	0,345
			HS	0,63	0,49
HS			0,71	0,57	
6	VI	HS	0,4	0,26	
		HS	0,58	0,44	
Cs	1	VI	HS	1,81	1,67
			HS	1,88	1,74
			HS	1,92	1,78
			HS	1,95	1,81
			HS	1,99	1,85
			HS	2,02	1,88
Cu	1	VI	HS	0,6	0,46
			HS	0,74	0,6
			HS	0,91	0,77
	2	VI	HS	0,71	0,57
			HS	0,71	0,57
			HS	0,79	0,65
			HS	0,87	0,73
3	VI	LS	0,68	0,54	
F	-1	VI	HS	1,145	1,285
			HS	1,16	1,3
			HS	1,17	1,31
			HS	1,19	1,33
	7	VI	HS	0,22	0,08

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Fe	2	IV	HS	0,77	0,63
		IV	HS	0,78	0,64
		VI	LS	0,75	0,61
			HS	0,92	0,78
		VIII	HS	1,06	0,92
	3	IV	HS	0,63	0,49
		V		0,72	0,58
		VI	HS	0,785	0,645
			LS	0,69	0,55
	VIII	HS	0,92	0,78	
	4	VI		0,725	0,585
	6	IV		0,39	0,25
Ga	3	IV		0,61	0,47
		V		0,69	0,55
		VI		0,76	0,62
Gd	3	VI		1,078	0,938
		VII		1,14	1
		VIII		1,193	1,053
		IX		1,247	1,107
Ge	2	VI		0,87	0,73
	4	IV		0,53	0,39
		VI		0,67	0,53
H	1	I		-0,24	-0,38
		II		-0,04	-0,18
Hf	4	IV		0,72	0,58
		VI		0,85	0,71
		VII		0,9	0,76
		VIII		0,97	0,83
Hg	1	III		1,11	0,97
		VI		1,33	1,19
	2	II		0,83	0,69
		IV		1,1	0,96
		VI		1,16	1,02
		VIII		1,28	1,14

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Ho	3	VI		1,041	0,901
		VIII		1,155	1,015
		IX		1,212	1,072
		X		1,26	1,12
I	-1	VI		2,06	2,2
	5	III		0,58	0,44
		VI		1,09	0,95
	7	IV		0,56	0,42
VI			0,67	0,53	
In	3	IV		0,76	0,62
		VI		0,94	0,8
		VIII		1,06	0,92
Ir	3	VI		0,82	0,68
	4	VI		0,765	0,625
	5	VI		0,71	0,57
K	1	IV		1,51	1,37
		VI		1,52	1,38
		VII		1,6	1,46
		VIII		1,65	1,51
		IX		1,69	1,55
		X		1,73	1,59
		XII		1,78	1,64
La	3	VI		1,172	1,032
		VII		1,24	1,1
		VIII		1,3	1,16
		IX		1,356	1,216
		X		1,41	1,27
		XII		1,5	1,36
Li	1	IV		0,73	0,59
		VI		0,9	0,76
		VIII		1,06	0,92
Mg	2	IV		0,71	0,57
		V		0,8	0,66
		VI		0,86	0,72
		VIII		1,03	0,89

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Mn	2	IV	HS	0,8	0,66
		V	HS	0,89	0,75
		VI	LS	0,81	0,67
			HS	0,97	0,83
		VII	HS	1,04	0,9
		VIII		1,1	0,96
	3	V		0,72	0,58
		VI	LS	0,72	0,58
			HS	0,785	0,645
	4	IV		0,53	0,39
		VI		0,67	0,53
	5	IV		0,47	0,33
	6	IV		0,395	0,255
	7	IV		0,39	0,25
VI			0,6	0,46	
Mo	3	VI		0,83	0,69
	4	VI		0,79	0,65
	5	IV		0,6	0,46
		VI		0,75	0,61
	6	IV		0,55	0,41
		V		0,64	0,5
		VI		0,73	0,59
VII			0,87	0,73	
N	-3	IV		1,32	1,46
	3	VI		0,3	0,16
	5	III		0,044	-0,104
		VI		0,27	0,13
Na	1	IV		1,13	0,99
		V		1,14	1
		VI		1,16	1,02
		VII		1,26	1,12
		VIII		1,32	1,18
		IX		1,38	1,24
		XII		1,53	1,39

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм	
Nb	3	VI		0,86	0,72	
	4	VI		0,82	0,68	
		VIII		0,93	0,79	
	5	IV		0,62	0,48	
		VI		0,78	0,64	
		VII		0,83	0,69	
		VIII		0,88	0,74	
Nd	2	VIII		1,43	1,29	
		IX		1,49	1,35	
	3	VI		1,123	0,983	
		VIII		1,249	1,109	
		IX		1,303	1,163	
		XII		1,41	1,27	
Ni	2	IV		0,69	0,55	
		IV		0,63	0,49	
		V		0,77	0,63	
		VI		0,83	0,69	
	3	VI	LS		0,7	0,56
			HS		0,74	0,6
	4	VI	LS		0,62	0,48
	O	-2	II		1,21	1,35
III				1,22	1,36	
IV				1,24	1,38	
VI				1,26	1,4	
VIII				1,28	1,42	
Os	4	VI		0,77	0,63	
	5	VI		0,715	0,575	
	6	V		0,63	0,49	
		VI		0,685	0,545	
	7	VI		0,665	0,525	
	8	IV		0,53	0,39	
P	3	VI		0,58	0,44	
	5	IV		0,31	0,17	
		V		0,43	0,29	
		VI		0,52	0,38	

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Pb	2	IV		1,12	0,98
		VI		1,33	1,19
		VII		1,37	1,23
		VIII		1,43	1,29
		IX		1,49	1,35
		X		1,54	1,4
		XI		1,59	1,45
		XII		1,63	1,49
	4	IV		0,79	0,65
		V		0,87	0,73
		VI		0,915	0,775
		VIII		1,08	0,94
Pd	1	II		0,73	0,59
	2	IV		0,78	0,64
		VI		1	0,86
	3	VI		0,9	0,76
4	VI		0,755	0,615	
Pr	3	VI		1,13	0,99
		VIII		1,266	1,126
		IX		1,319	1,179
	4	VI		0,99	0,85
		VIII		1,1	0,96
Pt	2	IV		0,74	0,6
		VI		0,94	0,8
	4	VI		0,765	0,625
	5	VI		0,71	0,57
Rb	1	VI		1,66	1,52
		VII		1,7	1,56
		VIII		1,75	1,61
		IX		1,77	1,63
		X		1,8	1,66
		XI		1,83	1,69
		XII		1,86	1,72
		XIV		1,97	1,83

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Re	4	VI		0,77	0,63
	5	VI		0,72	0,58
	6	VI		0,69	0,55
	7	IV		0,52	0,38
VI			0,67	0,53	
Rh	3	VI		0,805	0,665
	4	VI		0,74	0,6
	5	VI		0,69	0,55
Ru	3	VI		0,82	0,68
	4	VI		0,76	0,62
	5	VI		0,705	0,565
	7	IV		0,52	0,38
	8	IV		0,5	0,36
S	-2	VI		1,7	1,84
	4	VI		0,51	0,37
	6	IV		0,26	0,12
VI			0,43	0,29	
Sb	3	IV		0,9	0,76
		V		0,94	0,8
		VI		0,9	0,76
	5	VI		0,74	0,6
Sc	3	VI		0,885	0,745
		VIII		1,01	0,87
Se	-2	VI		1,84	1,98
	4	VI		0,64	0,5
	6	IV		0,42	0,28
		VI		0,56	0,42
Si	4	IV		0,4	0,26
		VI		0,54	0,4
Sn	4	IV		0,69	0,55
		V		0,76	0,62
		VI		0,83	0,69
		VII		0,89	0,75
		VIII		0,95	0,81

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм	
Sr	2	VI		1,32	1,18	
		VII		1,35	1,21	
		VIII		1,4	1,26	
		IX		1,45	1,31	
		X		1,5	1,36	
		XII		1,58	1,44	
Ta	3	VI		0,86	0,72	
	4	VI		0,82	0,68	
	5	VI		0,78	0,64	
		VII		0,83	0,69	
		VIII		0,88	0,74	
Tc	4	VI		0,785	0,645	
	5	VI		0,74	0,6	
	7	IV		0,51	0,37	
		VI		0,7	0,56	
Te	-2	VI		2,07	2,21	
		4	III		0,66	0,52
			IV		0,8	0,66
	VI			1,11	0,97	
	6	IV		0,57	0,43	
VI			0,7	0,56		
Ti	2	VI		1	0,86	
	3	VI		0,81	0,67	
	4	IV		0,56	0,42	
		V		0,65	0,51	
		VI		0,745	0,605	
		VIII		0,88	0,74	
Tl	1	VI		1,64	1,5	
		VIII		1,73	1,59	
		XII		1,84	1,7	
	3	IV		0,89	0,75	
		VI		1,025	0,885	
		VIII		1,12	0,98	

Продолжение

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
U	3	VI		1,165	1,025
	4	VI		1,03	0,89
		VII		1,09	0,95
		VIII		1,14	1
		IX		1,19	1,05
		XII		1,31	1,17
	5	VI		0,9	0,76
		VII		0,98	0,84
	6	II		0,59	0,45
		IV		0,66	0,52
		VI		0,87	0,73
		VII		0,95	0,81
		VIII		1	0,86
V	2	VI		0,93	0,79
	3	VI		0,78	0,64
	4	V		0,67	0,53
		VI		0,72	0,58
		VIII		0,86	0,72
	5	IV		0,495	0,355
		V		0,6	0,46
VI			0,68	0,54	
W	4	VI		0,8	0,66
	5	VI		0,76	0,62
	6	IV		0,56	0,42
		V		0,65	0,51
		VI		0,74	0,6
Xe	8	IV		0,54	0,4
		VI		0,62	0,48
Y	3	VI		1,04	0,9
		VII		1,1	0,96
		VIII		1,159	1,019
		IX		1,215	1,075
		VIII		1,125	0,985
		IX		1,182	1,042

Окончание

Элемент	Зарядовое состояние	КЧ	Спиновое состояние	Кристаллический радиус, пм	Ионный радиус, пм
Zn	2	IV		0,74	0,6
		V		0,82	0,68
		VI		0,88	0,74
		VIII		1,04	0,9
Zr	4	IV		0,73	0,59
		V		0,8	0,66
		VI		0,86	0,72
		VII		0,92	0,78
		VIII		0,98	0,84
		IX		1,03	0,89

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

**Константы кислотности кислотно-основных пар
в водном растворе при 298,15 К**

Сопряженная пара кислота/основание	Константа кислотности K_a
$\text{Ag}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AgOH}$	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AlOH}^{2+}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$
$\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$7,85 \cdot 10^{-7}$
$\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{Be}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{BeOH}^+$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CdOH}^+$	$2,40 \cdot 10^{-8}$
$\text{Co}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CoOH}^+$	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cr}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CrOH}^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CuOH}^+$	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{FeOH}^+$	$1,82 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{FeOH}^{2+}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$

Продолжение

Сопряженная пара кислота/основание	Константа кислотности K_a
HBrO/BrO ⁻	$2,06 \cdot 10^{-9}$
HBrO ₃ /BrO ₃ ⁻	$2,00 \cdot 10^{-1}$
HCN/CN ⁻	$4,93 \cdot 10^{-10}$
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	$4,68 \cdot 10^{-11}$
H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	$4,27 \cdot 10^{-7}$
H ₂ C ₂ O ₄ /HC ₂ O ₄ ⁻	$6,46 \cdot 10^{-2}$
HCOOH/HCOO ⁻	$1,78 \cdot 10^{-4}$
HClO/ClO ⁻	$2,82 \cdot 10^{-8}$
HClO ₂ /ClO ₂ ⁻	$1,07 \cdot 10^{-2}$
HF/F ⁻	$6,67 \cdot 10^{-4}$
H ₂ F ₂ /HF ₂ ⁻	$2,63 \cdot 10^{-3}$
HIO ₃ /IO ₃ ⁻	$1,69 \cdot 10^{-1}$
HN ₃ /N ₃ ⁻	$1,90 \cdot 10^{-5}$
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	$5,13 \cdot 10^{-4}$
H ₂ O ₂ /HO ₂ ⁻	$2,38 \cdot 10^{-12}$
HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	$4,57 \cdot 10^{-13}$
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	$6,17 \cdot 10^{-8}$
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	$7,24 \cdot 10^{-3}$
H(PH ₂ O ₂)/PH ₂ O ₂ ⁻	$7,94 \cdot 10^{-2}$
H ₂ (PHO ₃)/H(PHO ₃) ⁻	$1,00 \cdot 10^{-2}$
HS ⁻ /S ²⁻	$1,23 \cdot 10^{-13}$
H ₂ S/HS ⁻	$1,05 \cdot 10^{-7}$
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$6,31 \cdot 10^{-8}$
HSe ⁻ /Se ²⁻	$1,00 \cdot 10^{-11}$
H ₂ Se/HSe ⁻	$1,55 \cdot 10^{-4}$
HSeO ₃ ⁻ /SeO ₃ ²⁻	$4,79 \cdot 10^{-9}$

Окончание

Сопряженная пара кислота/основание	Константа кислотности K_a
$H_2SeO_3/HSeO_3^-$	$2,45 \cdot 10^{-3}$
$H_4SiO_4/H_3SiO_4^-$	$1,58 \cdot 10^{-10}$
HTe^-/Te^{2-}	$6,76 \cdot 10^{-13}$
H_2Te/HTe^-	$2,29 \cdot 10^{-3}$
$Hg^{2+} \cdot H_2O/HgOH^+$	$2,63 \cdot 10^{-4}$
$Mg^{2+} \cdot H_2O/MgOH^+$	$3,80 \cdot 10^{-12}$
$Mn^{2+} \cdot H_2O/MnOH^+$	$2,57 \cdot 10^{-11}$
$NH_4^+/NH_3 \cdot H_2O$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$N_2H_5^+/N_2H_4 \cdot H_2O$	$5,89 \cdot 10^{-9}$
$NH_3OH^+/NH_2OH \cdot H_2O$	$9,35 \cdot 10^{-7}$
$Ni^{2+} \cdot H_2O/NiOH^+$	$1,20 \cdot 10^{-11}$
$Pb^{2+} \cdot H_2O/PbOH^+$	$7,08 \cdot 10^{-7}$
$SO_2 \cdot H_2O/HSO_3^-$	$1,66 \cdot 10^{-2}$
$Sn^{2+} \cdot H_2O/SnOH^+$	$7,94 \cdot 10^{-3}$
$Zn^{2+} \cdot H_2O/ZnOH^+$	$2,04 \cdot 10^{-8}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.

Произведения растворимости (ПР) малорастворимых сильных электролитов в водном растворе при 298,15 К

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ Br ₂	$7,9 \cdot 10^{-23}$
AgBrO ₃	$5,8 \cdot 10^{-5}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ CO ₃	$8,7 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ I ₂	$5,4 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	KIO ₄	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Li ₂ CO ₃	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Продолжение

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	2,0 · 10 ⁻⁷	LiF	1,5 · 10 ⁻³
AgI	2,3 · 10 ⁻¹⁶	Li ₃ PO ₄	3,2 · 10 ⁻⁹
Ag ₂ S	7,2 · 10 ⁻⁵⁰	MgF ₂	6,4 · 10 ⁻⁹
Al(OH) ₃	5,7 · 10 ⁻³²	Mg(OH) ₂	6,0 · 10 ⁻¹⁰
BaCO ₃	4,9 · 10 ⁻⁹	Mn(OH) ₂	2,3 · 10 ⁻¹³
BaCrO ₄	1,1 · 10 ⁻¹⁰	MnS	2,5 · 10 ⁻¹⁰
BaSO ₃	8,0 · 10 ⁻⁷	Ni(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻¹⁴
BaSO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁰	NiS	9,3 · 10 ⁻²²
BaWO ₄	5,0 · 10 ⁻⁹	PbBr ₂	5,0 · 10 ⁻⁵
Be(OH) ₂	8,0 · 10 ⁻²²	Pb(BrO ₃) ₂	1,6 · 10 ⁻⁴
Bi(OH) ₃	3,0 · 10 ⁻³⁶	PbC ₂ O ₄	7,3 · 10 ⁻¹¹
Bi ₂ S ₃	8,9 · 10 ⁻¹⁰⁵	PbCl ₂	1,7 · 10 ⁻⁵
CaCO ₃	4,4 · 10 ⁻⁹	PbCrO ₄	2,8 · 10 ⁻¹³
CaF ₂	4,0 · 10 ⁻¹¹	PbF ₂	2,7 · 10 ⁻⁸
Ca(IO ₃) ₂	1,9 · 10 ⁻⁶	PbI ₂	8,7 · 10 ⁻⁹
CaSO ₄	3,7 · 10 ⁻⁵	Pb(OH) ₂	5,5 · 10 ⁻¹⁶
CaWO ₄	1,6 · 10 ⁻⁹	PbS	8,7 · 10 ⁻²⁹
Cd(OH) ₂	2,2 · 10 ⁻¹⁴	PbSO ₄	1,7 · 10 ⁻⁸
CdS	6,5 · 10 ⁻²⁸	RaSO ₄	4,3 · 10 ⁻¹¹
Co(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻¹⁵	SnS	3,0 · 10 ⁻²⁸
CoS	1,8 · 10 ⁻²⁰	SrCrO ₄	2,7 · 10 ⁻⁵
Cr(OH) ₃	1,1 · 10 ⁻³⁰	SrSO ₄	2,1 · 10 ⁻⁷
CuCN	3,2 · 10 ⁻²⁰	Tl ₂ CO ₃	4,0 · 10 ⁻³
CuCl	2,2 · 10 ⁻⁷	TlCl	1,9 · 10 ⁻⁴
CuI	1,1 · 10 ⁻¹²	Tl ₂ CrO ₄	1,0 · 10 ⁻¹²
Cu(OH) ₂	5,6 · 10 ⁻²⁰	Tl ₂ S	3,0 · 10 ⁻⁹

Окончание

Вещество	ПР	Вещество	ПР
CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$	Tl ₂ SO ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$3,0 \cdot 10^{-16}$
FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$	ZnS	$7,9 \cdot 10^{-24}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.

Стандартные потенциалы E° окислительно-восстановительных пар (водный раствор, 298,15 К)

Сокращения: кисл. — кислотная среда; нейтр. — нейтральная среда; щел. — щелочная среда; **ОФ** — окисленная форма; **ВФ** — восстановленная форма

ОФ/ВФ	E° , В
Ag ⁺ /Ag	+0,80 (кисл.)
[Ag(CN) ₂] ⁻ /Ag, CN ⁻	-0,43 (щел.)
Al ³⁺ /Al	-1,70 (кисл.)
Al(OH) ₃ /Al	-1,49 (нейтр., pH 6)
[Al(OH) ₄] ⁻ /Al	-2,34 (щел.)
At ₂ /At ⁻	+0,20 (кисл., щел.)
Au ³⁺ /Au	+1,50 (кисл.)
[Au(CN) ₂] ⁻ /Au, CN ⁻	-0,76 (щел.)
Be ²⁺ /Be	-1,85 (кисл.)
[Be(OH) ₄] ²⁻ /Be	-2,52 (щел.)
Bi ³⁺ /Bi	+0,32 (кисл.)
Bi(OH) ₃ /Bi	-0,38 (щел.)
Br ₂ /Br ⁻	+1,09 (кисл., щел.)
BrO ⁻ /Br ₂	+0,43 (щел.)
BrO ₃ ⁻ /Br ₂	+1,51 (кисл.)
BrO ₃ ⁻ /Br ₂	+0,52 (щел.)
CH ₃ CHO/C ₂ H ₅ OH	+0,19 (кисл.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E° , В
$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,47 (кисл.)
Ca^{2+}/Ca	-2,86 (кисл.)
Cd^{2+}/Cd	-0,40 (кисл.)
Cl_2/Cl^-	+1,40 (кисл., щел.)
ClO^-/Cl_2	+0,48 (щел.)
ClO^-/Cl_2	+2,14 (кисл.)
$\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$	+0,48 (щел.)
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	+0,48 (щел.)
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	+1,47 (кисл.)
$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	+1,19 (кисл.)
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	+1,38 (кисл.)
$\text{CoO}(\text{OH})/\text{Co}(\text{OH})_2$	+0,19 (щел.)
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0,41 (кисл.)
$\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}(\text{OH})_2$	-1,18 (щел.)
$\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	-0,17 (щел.)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+1,33 (кисл.)
Cu^{2+}/Cu	+0,34 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$	+0,21 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Br}^-/\text{CuBr}$	+0,66 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{CN}^-/[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	+1,11 (щел.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cl}^-/\text{CuCl}$	+0,55 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cl}^-/[\text{CuCl}_2]^-$	+0,49 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/\text{CuI}$	+0,86 (кисл.)
$\text{Cu}^{2+}, \text{I}^-/[\text{CuI}_2]^-$	+0,69 (кисл.)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}, \text{NH}_3$	-0,12 (щел.)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}, \text{NH}_3$	-0,07 (щел.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E°, В
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	+0,47 (кисл.)
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$	-0,37 (щел.)
Fe^{2+}/Fe	-0,44 (кисл.)
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,77 (кисл.)
$\text{FeO}(\text{OH})/\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,67 (щел.)
F_2/F^-	+2,87 (щел.)
F_2/HF	+3,09 (кисл.)
H^+/H_2	$\pm 0,00$ (кисл.)
H^+/H_2	-0,42 (нейтр., pH 7)
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	-0,83 (щел.)
$\text{H}_2, \text{Ca}^{2+}/\text{CaH}_2$	-2,16 (кисл.)
HBrO/Br_2	+1,57 (кисл.)
HClO/Cl_2	+1,63 (кисл.)
$\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$	+0,88 (щел.)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1,76 (кисл.)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$	+0,94 (щел.)
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$	-0,39 (кисл.)
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2(\text{PHO}_3)$	-0,28 (кисл.)
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}$	-0,38 (кисл.)
HSO_3^-/S	+0,48 (кисл.)
Hg^{2+}/Hg	+0,85 (кисл.)
$\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$	+0,66 (кисл.)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-$	+0,27 (кисл.)
$[\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}, \text{I}^-$	-0,04 (кисл.)
$[\text{I}(\text{I}_2)]^-/\text{I}^-$	+0,54 (кисл., щел.)
I_2/I^-	+0,54 (кисл., щел.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E° , В
IO_3^-/I^-	+1,08 (кисл.)
IO_3^-/I^-	+0,25 (щел.)
IO_3^-/I_2	+1,19 (кисл.)
IO_3^-/I_2	+0,20 (щел.)
Mg^{2+}/Mg	-2,37 (кисл.)
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$	-2,69 (щел.)
$\text{MnO}(\text{OH})/\text{Mn}(\text{OH})_2$	+0,17 (щел.)
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	+1,24 (кисл.)
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+0,62 (нейтр., pH 8)
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+1,73 (нейтр., pH 6)
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	+0,56 (щел.)
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	+1,53 (кисл.)
N_2/NH_4^+	+0,27 (кисл.)
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,23 (кисл.)
$\text{N}_2/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,74 (щел.)
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1,12 (щел.)
$\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+$	-1,87 (кисл.)
$\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3,04 (щел.)
NO_2^-/NO	+1,20 (кисл.)
NO_2^-/NO	-0,45 (щел.)
$\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}$	+0,16 (щел.)
$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	+0,93 (кисл.)
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	+0,01 (щел.)
$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,12 (щел.)
$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$	+0,88 (кисл.)
NO_3^-/NO	+0,96 (кисл.)

Продолжение

ОФ/ВФ	E°, В
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$	+0,77 (кисл.)
Na^+/Na	-2,71 (кисл., щел.)
$\text{Na}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{Na}^+$	+2,86 (кисл.)
$\text{Na}_2\text{O}_2/\text{OH}^-, \text{Na}^+$	+1,20 (щел.)
$\text{NaBiO}_3/\text{Bi}(\text{OH})_3, \text{Na}^+$	+0,37 (щел.)
$\text{NaBiO}_3/\text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$	+1,81 (кисл.)
Ni^{2+}/Ni	-0,23 (кисл.)
$\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}^{2+}$	+2,25 (кисл.)
$\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2$	+0,78 (щел.)
O_2/HO_2^-	-0,08 (щел.)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1,23 (кисл.)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	+0,69 (кисл.)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	-0,13 (щел.)
Pb^{2+}/Pb	-0,13 (кисл.)
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	+1,46 (кисл.)
$\text{PbO}_2/[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	+0,19 (щел.)
$(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4/\text{Pb}^{2+}$	+2,16 (кисл.)
$\text{S}/\text{H}_2\text{S}$	+0,14 (кисл.)
S/S^{2-}	-0,44 (щел.)
SO_2/S	+0,45 (кисл.)
$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,39 (кисл.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$	-0,66 (щел.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$	+0,58 (кисл.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	-0,59 (щел.)
$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	+0,31 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$	+0,35 (кисл.)

Окончание

ОФ/ВФ	E° , В
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$	-0,75 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$	+0,15 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$	-0,67 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$	+0,16 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$	-1,50 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0,93 (щел.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0,10 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,28 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}, \text{Cu}^{2+}/\text{CuS}$	+0,42 (кисл.)
$\text{SO}_4^{2-}, \text{Fe}^{3+}/\text{FeS}$	+0,33 (кисл.)
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{SO}_3\text{S}^{2-}$	+0,02 нейтр.
$\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	+1,96 (кисл.)
$\text{SO}_3\text{S}^{2-}/\text{S}$	+0,51 (кисл.)
Sn^{2+}/Sn	-0,14 (кисл.)
$[\text{SnCl}_3]^-/\text{Sn}, \text{Cl}^-$	-0,20 (кисл.)
$[\text{SnCl}_6]^{2-}/[\text{SnCl}_3]^-$	+0,14 (кисл.)
SnO_2/Sn	-0,12 (кисл.)
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-/\text{Sn}$	-0,90 (щел.)
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}/[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	-0,96 (щел.)
$\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$	+1,28 (кисл.)
Zn^{2+}/Zn	-0,76 (кисл.)
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}, \text{NH}_3$	-1,03 (щел.)
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}$	-1,26 (щел.)

ПРИЛОЖЕНИЕ 7.

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298,15)$,
стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298,15)$
некоторых неорганических веществ и стандартные
энтропии S° при 298,15 К

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15)$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15)$, кДж/моль	$S^\circ(298,15)$, Дж/(моль · К)
Ag (крист.)	0	0	42,55
AgBr (крист.)	-100,7	-97,2	107,1
AgCl (крист.)	-127,1	-109,8	96,1
AgCN (крист.)	145,9	156,9	107,2
AgI (крист.)	-61,9	-66,4	115,5
AgNO ₃ (крист.)	-124,5	-33,6	140,9
Ag ₂ O (крист.)	-31,1	-11,3	121,0
Ag ₂ SO ₄ (крист.)	-717,2	-619,6	199,8
Al (крист.)	0	0	28,34
AlCl ₃ (крист.)	-704,2	-628,6	109,3
AlF ₃ (крист.)	-1510,4	-1431,1	66,5
AlI ₃ (крист.)	-307,9	-304,1	190
AlBr ₃ (крист.)	-513,88	-490,60	180,25
Al ₂ O ₃ (крист.)	-1675,7	-1582,3	50,9
Al ₂ (SO ₄) ₃ (крист.)	-3441,8	-3100,9	239,2
As (крист.)	0	0	35,61
AsCl ₃ (ж)	-315,5	-268,4	212,5
AsF ₃ (ж)	-956,9	-909,6	181,2
AsH ₃ (г)	66,4	68,9	222,97
AsI ₃ (крист.)	-64,9	-65,8	213,0
As ₄ O ₆ (крист.)	-1334,7	-1176,4	233
As ₂ O ₅ (крист.)	-926,4	-783,8	105,4

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
As ₂ S ₃ (крист.)	-159,0	-158,0	164
Au (крист.)	0	0	47,4
AuBr ₃ (крист.)	-54	-18,0	155
AuCl (крист.)	-36,4	-14,6	85,9
AuCl ₃ (крист.)	-118	-54	164
AuF ₃ (крист.)	-431,4	-	-
Au(OH) ₃ (крист.)	-477,8	-349,8	121
Au ₂ O ₃ (крист.)	-13,0	78,7	-
B (крист.)	0	0	5,86
BBr ₃ (ж)	-239,3	-237,5	228
BN (крист.)	-252,6	-226,8	14,8
B(OH) ₃ (крист.)	-1094,2	-968,8	88,7
B ₂ H ₆ (г)	38	90	232
B ₂ O ₃ (крист.)	-1272,9	-1193,8	54,0
HBO ₂ (крист.)	-803,8	-736,1	49
Ba (крист.)	0	0	62,5
BaCO ₃ (крист.)	-1211	-1132,2	112,1
BaCl ₂ (крист.)	-844,0	-795,7	123,7
BaCl ₂ · 2H ₂ O (крист.)	-1446,4	-1282,9	203,3
BaCrO ₄ (крист.)	-1428,8	-1332	172,01
Ba(NO ₃) ₂ (крист.)	-978,6	-783,2	213,8
BaO (крист.)	-548	-520	72,0
BaO ₂ (крист.)	-623	-	-
Ba(OH) ₂ (крист.)	-941	-855	109
BaS (крист.)	-456	-451	78,4

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
BaSO ₄ (крист.)	-1458,9	-1347,9	132,2
BaSiO ₃ (крист.)	-1617	-1534	109,6
Be (крист.)	0	0	9,50
BeCO ₃ (крист.)	-1046	-965	52
BeCl ₂ (крист.)	-496,2	-449,5	75,8
BeF ₂ (крист.)	-1027,3	-979,9	53,3
BeO (крист.)	-609,2	-579,9	13,77
Be(OH) ₂ (крист.)	-905,8	-816,5	45,56
BeSO ₄ (крист.)	-1201,2	-1089,8	77,9
Be ₂ C (крист.)	-117,2	-	-
Be ₃ N ₂ (крист.)	-587,9	-532,5	34,3
Bi (крист.)	0	0	56,9
BiCl ₃ (крист.)	-378,7	-313,1	172
Bi ₂ S ₃ (крист.)	-155,6	-152,9	200
Bi ₂ O ₃ (крист.)	-577,8	-497,3	151,5
Bi(OH) ₃ (крист.)	-712,1	-	-
Br ₂ (г)	30,91	3,13	245,37
Br ₂ (ж)	0	0	152,2
HBr (г)	-36,3	-53,3	198,59
C (крист., алмаз)	1,83	2,83	2,37
C (крист., графит)	0	0	5,74
CCl ₄ (г)	-102,9	-60,7	309,9
CCl ₄ (ж)	-135,4	-64,6	214,4
CF ₄ (г)	-933,0	-888,4	261,37
CHCl ₃ (г)	-101,3	-68,6	295,9

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
CO (г)	-110,52	-137,14	197,54
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,67
COCl ₂ (г)	-221	-207	284
HCN (г)	134,7	124,3	201,71
HNCS (г)	127,61	112,89	248,03
Ca (крист.)	0	0	41,6(63)
CaC ₂ (крист.)	-60	-65	70,0
CaCl ₂ (крист.)	-795,9	-749,4	108,4
CaCO ₃ (крист.)	-1206,8	-1128,4	91,7
CaF ₂ (крист.)	-1220,9	-1168,5	68,5
Ca(OH) ₂ (крист.)	-985,1	-897,1	83,4
CaHPO ₄ (крист.)	-1808,6	-1675,4	111,4
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (крист.)	-3114,6	-2811,8	189,5
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (крист.)	-4120,8	-3885,0	236,0
Ca(NO ₃) ₂ (крист.)	-938,8	-743,5	193,3
CaO (крист.)	-635,1	-603,5	38,1
CaS (крист.)	-476,98	-471,93	56,61
CaSO ₄ (крист.)	-1436,3	-1323,9	106,7
Cd (крист.)	0	0	51,76
CdCl ₂ (крист.)	-390,8	-343,2	115,3
CdO (крист.)	-259,0	-229,3	54,8
CdSO ₄ (крист.)	-934,41	-823,88	123,05
CdS (крист.)	-157	-153,2	71,1
HCl (г)	-92,31	-95,30	186,79
HClO ₄ (ж)	-34,9	84,0	188,3

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
ClO ₂ (г)	104,60	122,34	257,02
Cl ₂ O (г)	75,73	93,40	266,23
Co (крист.)	0	0	30,04
CoCl ₂ (крист.)	-310,0	-267,3	109,7
CoO (крист.)	-238,9	-215,1	52,7
CoSO ₄ (крист.)	-867,76	-760,83	113,39
Cr (крист.)	0	0	23,6(64)
CrCl ₃ (крист.)	-570	-501	124,7
Cr ₂ O ₃ (крист.)	-1140,6	-1059,0	81,2
CrO ₃ (крист.)	-590	-513	73,2
CrO ₂ Cl ₂ (г)	-528,9	-492,5	330
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (крист.)	-1807	-	-
Cs (крист.)	0	0	85,23
CsCl (крист.)	-442,44	-414,0	101,17
CsOH (крист.)	-416,6	-372	103
Cs ₂ SO ₄ (крист.)	-1444,3	-1325,0	211,9
Cu (крист.)	0	0	33,1
CuCl (крист.)	-137,3	-120,1	87
CuCl ₂ (крист.)	-205,85	-161,71	108,07
Cu ₂ O (крист.)	-173,2	-150,6	92,9
CuO (крист.)	-162,0	-134,3	42,63
CuS (крист.)	-53,14	-53,58	66,53
Cu ₂ S (крист.)	-79,50	-86,27	120,92
CuSO ₄ (крист.)	-770,9	-661,79	109,2
CuSO ₄ ·5H ₂ O (крист.)	-2279,4	-1880	300

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
F ₂ (г)	0	0	202,7
HF (г)	-273,30	-275,41	173,67
Fe (крист.)	0	0	27,15
FeCl ₂ (крист.)	-341,7	-303,4	118
FeCl ₃ (крист.)	-399,4	-	-
FeCO ₃ (крист.)	-738,15	-665,09	95,40
Fe(CO) ₅ (ж)	-764	-695	338
FeO (крист.)	-265	-244	60,8
Fe(OH) ₂ (крист.)	-562	-479,7	88
Fe(OH) ₃ (крист.)	-827	-699,6	105
Fe ₂ O ₃ (крист.)	-822	-740	87
Fe ₃ O ₄ (крист.)	-1117,13	-1014,17	146,19
FeSO ₄ (крист.)	-927,59	-819,77	107,53
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (крист.)	-2580	-2253	283
FeS (крист.)	-100,42	-100,78	60,29
FeS ₂ (крист.)	-177,40	-166,05	52,93
Ga (крист.)	0	0	41,09
Ga ₂ O ₃ (крист.)	-1089,10	-998,24	84,98
Ge (крист.)	0	0	31,13
GeCl ₄ (г)	-504,6	-466,0	347,7
GeH ₄ (г)	90,8	113,2	217,1
GeO ₂ (крист.)	-580,2	-521,6	39,7
H ₂ (г)	0	0	130,52
Hg (ж)	0	0	75,9
HgCl ₂ (крист.)	-228,24	-180,90	140,02

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
Hg ₂ Cl ₂ (крист.)	-265,06	-210,81	192,76
HgBr ₂ (крист.)	-169,45	-152,22	170,31
Hg ₂ Br ₂ (крист.)	-207,07	-181,35	217,70
HgI ₂ (крист.)	-105,44	-103,05	184,05
HgO (крист., красн.)	-90,88	-58,65	70,3
HgO (крист., желт.)	-90,46	-58,52	71,3
HgS (крист.)	-59,0	-51,42	82,42
Hg ₂ SO ₄ (крист.)	-744,7	-627,51	200,71
I ₂ (г)	62,43	19,37	260,6
I ₂ (крист.)	0	0	116,1
HI (г)	26,57	1,78	206,48
In (крист.)	0	0	57,82
In ₂ O ₃ (крист.)	-925,92	-831,98	107,95
In ₂ (SO ₄) ₃ (крист.)	-2725,50	-2385,87	302,08
K (крист.)	0	0	64,68
KAl(SO ₄) ₂ (крист.)	-2465,00	-2235	204,50
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O (крист.)	-6063,2	-5143,1	687
KBr (крист.)	-393,5	-380,1	95,9
KBrO ₃ (крист.)	-376,1	-287,0	149,2
KCN (крист.)	-113,4	-101,9	127,8
K ₂ CO ₃ (крист.)	-1150,18	-1064,87	155,52
KCl (крист.)	-436,56	-408,6	82,55
KClO ₃ (крист.)	-389,1	-287,5	142,97
KClO ₄ (крист.)	-427,2	-297,4	151,04
KF (крист.)	-566,1	-536,4	66,5

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
КН (крист.)	-57,82	-34,0	50
КНF ₂ (крист.)	-925,9	-857,8	104,3
КI (крист.)	-327,74	-322,76	106,06
KMnO ₄ (крист.)	-833,9	-734,0	171,7
KNO ₃ (крист.)	-494,5	-394,6	132,9
КОН (крист.)	-424,67	-378,9	78,9
K ₂ CrO ₄ (крист.)	-1407,9	-1299,8	200
K ₂ Cr ₂ O ₇ (крист.)	-2062	-1882	291
K ₂ O (крист.)	-362	-322	96
КO ₂ (крист.)	-283	-238	117
КO ₃ (крист.)	-261	-181	105
K ₂ S (крист.)	-387	-373	113
K ₂ SO ₄ (крист.)	-1439,3	-1321,3	175,6
K ₃ [Fe(CN) ₆] (крист.)	-253,6	-131,5	420,9
K ₄ [Fe(CN) ₆] (крист.)	-600,4	-458,6	419,1
Li (крист.)	0	0	29,1
LiBr (крист.)	-351,0	-341,7	74,01
LiCl (крист.)	-408,4	-384,1	59,29
LiH (крист.)	-90,67	-68,7	20,6
LiNO ₃ (крист.)	-483,2	-380,5	88
LiOH (крист.)	-484,9	-439,0	42,8
Li ₂ O (крист.)	-597,9	-561,2	37,61
Li ₂ CO ₃ (крист.)	-1216,00	-1132,67	90,16
Li ₂ SO ₄ (крист.)	-1435,86	-1321,28	114,00
Mg (крист.)	0	0	32,7

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
MgCl ₂ (крист.)	-644,8	-595,3	89,54
MgO (крист.)	-601,5	-569,3	27,07
Mg(OH) ₂ (крист.)	-924,7	-833,7	63,2
MgCO ₃ (крист.)	-1095,85	-1012,15	65,10
MgSO ₄ (крист.)	-1287,4	-1173,2	91,5
Mn (крист.)	0	0	32,0
MnO (крист.)	-385,1	-363,34	61,5
MnO ₂ (крист.)	-521,5	-466,7	53,1
Mn ₂ O ₃ (крист.)	-957,72	-879,91	110,46
Mn ₃ O ₄ (крист.)	-1387,60	-1282,91	154,81
MnCO ₃ (крист.)	-881,66	-811,40	109,54
MnCl ₂ (крист.)	-481,16	-440,41	118,24
MnS (крист.)	-214,35	-219,36	80,75
MnSO ₄ (крист.)	-1066,8	-959,0	112,5
Mo (крист.)	0	0	28,62
MoO ₂ (крист.)	-589,1	-533,2	46,28
MoO ₃ (крист.)	-745,2	-668,1	77,7
N ₂ (г)	0	0	191,5
NH ₂ OH (г)	-50,9	-3,62	235,6
NH ₃ (г)	-46,2	-16,71	192,6
NH ₄ Cl (крист.)	-314,2	-203,2	95,81
NH ₄ NO ₂ (крист.)	-256,1		
NH ₄ NO ₃ (крист.)	-365,43	-183,83	151,04
(NH ₄) ₂ SO ₄ (крист.)	-1180,31	-901,53	220,08

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
NO (г)	90,2	86,6	210,6
NOCl (г)	52,59	66,37	263,50
NO ₂ (г)	33,5	51,55	240,2
N ₂ H ₄ (г)	95,3	159,1	238,5
N ₂ O (г)	82,01	104,12	219,86
N ₂ O ₄ (г)	9,6	98,4	303,8
N ₂ O ₄ (ж)	-19,0	97,9	209,2
N ₂ O ₅ (крист.)	-42,7	114,1	178,2
N ₂ O ₅ (г)	13,30	117,14	355,65
HNO ₃ (ж)	-173,00	-79,90	156,16
Na (крист.)	0	0	51,30
NaAlO ₂ (крист.)	-1133,03	-1069,20	70,29
Na ₃ AlF ₆ (крист.)	-3309,54	-3158,53	283,49
NaBr (крист.)	-361,2	-349,1	86,94
NaCl (крист.)	-411,41	-384,4	72,13
NaF (крист.)	-572,8	-542,6	51,17
NaI (крист.)	-288,06	-284,84	98,6
NaNO ₃ (крист.)	-466,70	-365,97	116,50
NaOH (крист.)	-495,93	-379,8	64,43
Na ₂ B ₄ O ₇ (крист.)	-3289	-3094	189,5
NaHCO ₃ (крист.)	-949,08	-851,1	101,3
Na ₂ CO ₃ (крист.)	-1129,43	-1045,7	135,0
Na ₃ PO ₄ (крист.)	-1924,64	-1811,31	224,68
NaH ₂ PO ₄ (крист.)	-1544,90	-1394,24	127,57
Na ₂ HPO ₄ (крист.)	-1754,86	-1615,25	150,60

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
Na ₂ S (крист.)	-374,47	-358,13	79,50
Na ₂ SO ₃ (крист.)	-1095,0	-1006,7	146,02
Na ₂ SO ₄ (крист.)	-1389,5	-1271,7	149,62
Na ₂ S ₂ O ₃ (крист.)	-1117,13	-1043	225
Na ₂ SiO ₃ (крист.)	-1561,43	-1467,50	113,76
Na ₄ SiO ₄ (крист.)	-2106,64	-1976,07	195,81
Na ₂ O (крист.)	-414,84	-376,1	75,3
Na ₂ O ₂ (крист.)	-512,5	-449,0	94,6
Ni (крист.)	0	0	29,9
Ni(OH) ₂ (крист.)	-543,5	-458,4	80
NiO (крист.)	-239,74	-211,60	37,99
NiCl ₂ (крист.)	-304,18	-258,03	98,07
NiSO ₄ (крист.)	-873,49	-763,76	103,85
NiS (крист.)	-79,50	-76,87	52,97
O ₂ (г)	0	0	205,04
O ₃ (г)	142,2	162,7	238,8
H ₂ O (крист.)	-291,85	-	39,33
H ₂ O (г)	-241,82	-228,61	188,72
H ₂ O (ж)	-285,83	-237,25	70,08
H ₂ O ₂ (ж)	-187,78	-120,38	109,5
P (г)	316,5	280,1	163,08
P (крист., белый)	0	0	41,09
P (крист., красный)	-17,4	-11,9	22,8
PCl ₃ (ж)	-311,7	-274,49	218,49
PCl ₅ (крист.)	-445,89	-318,36	170,80

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
P ₄ O ₆ (крист.)	-1640	-	-
P ₄ O ₁₀ (крист.)	-2984,03	-2698	228,86
PH ₃ (г)	5,4	13,4	210,2
H ₃ PO ₄ (крист.)	-1279,05	-1119,20	110,50
H ₃ PO ₄ (ж)	-1266,90	-1134,00	200,83
Pb (крист.)	0	0	64,8
PbCl ₂ (крист.)	-359,82	-314,56	135,98
PbCl ₂ (г)	-173,64	-182,02	315,89
PbBr ₂ (крист.)	-282,42	-265,94	161,75
PbI ₂ (крист.)	-175,23	-173,56	175,35
PbCO ₃ (крист.)	-699,56	-625,87	130,96
Pb(NO ₃) ₂ (крист.)	-451,7	-256,9	218
PbO ₂ (крист.)	-276,6	-218	71,9
Pb ₃ O ₄ (крист.)	-723,41	-606,17	211,29
PbS (крист.)	-100	-99	91,2
PbSO ₄ (крист.)	-920,48	-813,67	148,57
Pt (крист.)	0	0	41,55
PtCl ₂ (крист.)	-106,69	-93,35	219,79
PtCl ₄ (крист.)	-229,28	-163,80	267,88
Rb (крист.)	0	0	76,73
RbCl (крист.)	-435,2	-407,4	95,2
RbOH (крист.)	-418,7	-373,3	92
Rb ₂ SO ₄ (крист.)	-1437,1	-1318,4	197,5
S (крист., монокл.)	0,377	0,188	32,6
S (крист., ромб.)	0	0	31,9

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
S (г)	278,81	238,31	167,75
SOCl ₂ (г)	-212,8	-198,0	307,94
SO ₂ (г)	-296,90	-300,21	248,07
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,2	-318,9	311,3
SO ₂ Cl ₂ (ж)	-394,13	-321,49	216,31
SO ₃ (г)	-395,8	-371,2	256,7
SO ₃ (ж)	-439,0	-	-
H ₂ S (г)	-20,9	-33,8	205,69
H ₂ SO ₄ (ж)	-814,2	-690,3	156,9
Sb (крист.)	0	0	45,7
SbCl ₃ (крист.)	-381,16	-322,45	183,26
SbCl ₃ (г)	-312,0	-299,5	338,5
SbCl ₅ (ж)	-437,2	-345,4	295
SbH ₃ (г)	145,1	147,6	233,0
Sb ₂ O ₃ (крист.)	-715,46	-636,06	132,63
Sb ₂ O ₅ (крист.)	-1007,51	-864,74	125,10
Sb ₂ S ₃ (черн.)	-157,74	-156,08	181,59
Se (крист.)	0	0	42,13
H ₂ Se (г)	33	19,7	218,8
Si (крист.)	0	0	18,82
SiC (крист.)	-63	-60	16,61
SiCl ₄ (ж)	-687,8	-620,75	239,7
SiF ₄ (г)	-1614,94	-1572,66	282,38
SiH ₄ (г)	34,73	57,18	204,56
SiO ₂ (крист., кварц)	-910,94	-856,67	41,84

Продолжение

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль · К)
SiO ₂ (крист., крестообалит)	-908,3	-854,2	42,68
Sn (крист., белое)	0	0	51,5
Sn (крист., серое)	-2,092	0,126	44,1
SnCl ₂ (крист.)	-331,01	-288,40	131,80
SnCl ₄ (ж)	-528,86	-457,74	258,99
SnO (крист.)	-285,98	-256,88	56,48
SnO ₂ (крист.)	-580,8	-519,9	52,30
SnH ₄ (г)	162,8	187,8	228,7
Sr (крист.)	0	0	55,7
Sr(NO ₃) ₂ (крист.)	-984,1	-785,0	194,6
SrO (крист.)	-590,5	-559,8	55,2
Sr(OH) ₂ (крист.)	-965	-876	94
SrSO ₄ (крист.)	-1459,0	-1346,9	121,81
Te (крист.)	0	0	49,5
TeO ₂ (крист.)	-321,7	-264,6	59
TeCl ₄ (крист.)	-323,84	-236,00	200,83
TeF ₆ (г)	-1369,00	-1273,11	335,89
H ₂ Te (г)	99,7	85,2	228,8
Ti (крист.)	0	0	30,63
TiCl ₂ (крист.)	-516	-467	87
TiCl ₃ (крист.)	-720	-653	140
TiCl ₄ (ж)	-804	-737	252,40
TiO ₂ (крист., рутил)	-943,9	-888,6	50,33
TiO ₂ (крист., анатаз)	-933,03	-877,65	49,92
Tl (крист.)	0	0	64,18

Окончание

Вещество (состояние)	$\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298,15),$ кДж/моль	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
TiCl (крист.)	-204,18	-184,98	111,29
Ti ₂ O (крист.)	-167,36	-138,57	134,31
V (крист.)	0	0	28,9
VCl ₂ (крист.)	-461	-415	97,1
VCl ₃ (крист.)	-581,2	-511,9	131,0
V ₂ O ₅ (крист.)	-1552	-1421	131,0
W (крист.)	0	0	32,7
WCl ₆ (крист.)	-598,3	-469,0	230
WO ₂ (крист.)	-589,5	-533,7	50,5
WO ₃ (крист.)	-842,7	-763,8	75,90
WS ₂ (крист.)	-200,4	-192,8	71
Zn (крист.)	0	0	41,63
ZnCl ₂ (крист.)	-415,1	-369,4	111,5
ZnCO ₃ (крист.)	-812,53	-730,66	80,33
ZnO (крист.)	-350,6	-320,7	43,51
Zn(OH) ₂ (крист.)	-645,43	-555,92	77,0
ZnS (крист.)	-205,4	-200,7	57,7
ZnSO ₄ (крист.)	-981,4	-870,12	110,54
Zr (крист.)	0	0	38,99
ZrCl ₄ (крист.)	-979,8	-889,3	181
Zr(OH) ₄ (крист.)	-1661	-	-
ZrO ₂ (крист.)	-1100,6	-1042,8	50,4

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.

Константы образования одноядерных комплексов в водном растворе при 298,15 К

Сокращения: en — этилендиамин $C_2H_4(NH_2)_2$.

Комплекс	Общая константа устойчивости
$[Ag(CN)_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{19}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^7$
$[Ag(SO_3S)_2]^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{13}$
$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$	$3,2 \cdot 10^{32}$
$[Be(OH)_4]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{18}$
$[Cd(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^9$
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$1,4 \cdot 10^5$
$[Co(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^4$
$[Co(NH_3)_6]^{13+}$	$1,6 \cdot 10^{35}$
$[Cr(OH)_6]^{3-}$	$2,6 \cdot 10^{14}$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{24}$
$[CuCl_2]^-$	$3,5 \cdot 10^5$
$[Cu(en)_2]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{20}$
$[Cu(NH_3)_2]^+$	$7,2 \cdot 10^{10}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{12}$
$[Cu(SO_3S)_2]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{12}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{36}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{43}$
$[FeF_4]^-$	$5,5 \cdot 10^{15}$
$[Fe(H_2O)_3(NCS)_3]$	$4,3 \cdot 10^4$
$[Fe(H_2O)_4(HPO_4)]^+$	$7,8 \cdot 10^{10}$
$[Fe(H_2PO_4)_4]^-$	$1,4 \cdot 10^9$

Окончание

Комплекс	Общая константа устойчивости
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^3$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,8 \cdot 10^{29}$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	$1,3 \cdot 10^{19}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^8$
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$8,3 \cdot 10^{13}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	$8,5 \cdot 10^{11}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{63}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,2 \cdot 10^8$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4,3 \cdot 10^{16}$