

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

Г.Л. Олиференко, А.Н. Иванкин

ХИМИЯ



Москва
Издательство Московского государственного университета леса
2016

УДК 546
О 54

Разработано в соответствии с Государственным образовательным стандартом ВПО 2000 года на основе примерной программы дисциплины "Химия"

Рецензенты: доктор химических наук, профессор И. А. Ямсков,
заведующий лабораторией физиологически активных
биополимеров ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН;

доктор ветеринарных наук, доцент Т. Г. Кузнецова,
кафедра ветеринарно-санитарной экспертизы
Московского государственного университета прикладной
биотехнологии

Работа подготовлена на кафедре химии и биотехнологии
лесного комплекса

Олиференко, Г.Л.

О 54 Химия: учеб. / Г. Л. Олиференко, А.Н. Иванкин, – М.: ГОУ ВПО, 2016. – 384 с.

В учебном пособии представлено современное систематическое изложение основ общей и неорганической химии.

Рекомендуется для углубленного изучения студентами всех технических специальностей очной, очно-заочной, вечерней и дистанционной форм обучения МГУЛ.

УДК 546

© Г.Л. Олиференко, А.Д. Неклюдов, А.Н. Иванкин, 2016
© ГОУ ВПО МГУЛ, 2016

Введение

Известно, что математика, химия и физика играют важнейшую роль на всех ступенях образования независимо от его профиля: в общеобразовательной и профессионально-технической, средней специальной и особенно высшей школе, равно как и в системе повышения квалификации специалистов. Знание химии, математики и других естественных наук, приобретенное в высшей школе, становится все более необходимым в профессиональной деятельности и, в особенности, при практической реализации полученных знаний, которые, кроме того, нуждаются в постоянном обновлении и углублении.

Представленное пособие является попыткой дать современное и систематическое изложение основ общей химии. Эти основы, как известно, представляют собой синтез общих понятий и законов химии, тесно связанных со строением атома, Периодической системой элементов Д.И. Менделеева, элементами образования химической связи, а также с общими понятиями физической и неорганической химии, такими как энергетика, термодинамика, химическая кинетика и катализ, растворы, электрохимия и т.д.

Несмотря на многочисленные издания подобных учебных пособий, во многих из них приведены устаревшие названия и обозначения, как самих химических соединений, так и относящихся к ним химических формул и определений. Часть из прежних учебников и учебных пособий успешно переизданы в настоящее время, но тираж изданий стал существенно ниже, тогда как стоимость учебной литературы заметно повысилась, за счет чего, в ряде случаев, пособия стали практически недоступны для повседневного использования студентами. Кроме того, следует также учитывать профиль университетов и вузов, в которых преподается курс химии. Особенно это необходимо учитывать при использовании подобных учебников для студентов заочной и дистанционной формы обучения как химических, так и технических специальностей, которые стали достаточно широко использоваться при подготовке специалистов самого широкого профиля. Известно, что при подготовке таких специалистов, студенты реже общаются с преподавателями, чем при очной форме обучения и, практически, все знания изучаемых предметов формируются при помощи учебников и учебных пособий.

Именно для такого вида обучения и написано данное учебное пособие, в котором наиболее наглядно продемонстрирована та роль, которую играет химия в решении промышленных и экологических проблем.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Предмет химии

Химия – одна из важнейших и обширных областей естествознания.

Химия – наука о веществах, их свойствах, строении и взаимных превращениях.

Предмет химии – химические элементы и их соединения, а также закономерности, которым подчиняются различные химические реакции.

Химические реакции – это процессы образования из простых по составу веществ более сложных, переход одних сложных веществ в другие и разложение сложных веществ на более простые вещества. Химия изучает и описывает эти процессы как в макромасштабе, на уровне макроколичеств веществ, так и в микромасштабе, на атомно-молекулярном уровне. Внешние проявления химических процессов, протекающих в макромасштабе, нельзя непосредственно перенести на микроуровень взаимодействия веществ и однозначно их интерпретировать, однако такие переходы возможны при правильном использовании специальных химических законов, присущих только микрообласти (атомам, молекулам, ионам, взятым в единичных количествах). Все это способствует развитию наших представлений о природе, поскольку научная истина всегда относительна и лишь все более может приближаться к бесконечной в познании абсолютной истине. Предмет химии неисчерпаем, как неисчерпаема природа в своих проявлениях.

Современная химия – настолько обширная область естествознания, что многие ее разделы по существу представляют собой самостоятельные, хотя и тесно взаимосвязанные научные дисциплины. По признаку изучаемых объектов (веществ) химию принято делить на *неорганическую* и *органическую*. Объяснением сущности химических явлений и установлением их общих закономерностей на основе физических принципов и экспериментальных данных занимается *физическая химия*, включающая квантовую химию, электрохимию, химическую термодинамику, химическую кинетику. Самостоятельными разделами являются также *аналитическая* и *коллоидная химия*.

Технологические основы современных производств излагает *химическая технология* – наука об экономичных методах и средствах промышленной химической переработки готовых природных материалов и искусственного получения химических продуктов, не встречающихся в окружающей природе.

Сочетание химии с другими смежными естественными науками представляют собой *биохимия*, *биоорганическая химия*, *геохимия*, *радиационная химия*, *фотохимия* и др.

Вещества в химии

В соответствии с классическими научными воззрениями различаются две физические формы существования материи – вещество и поле.

Вещества – это различные виды движущейся материи, обладающей массой покоя.

Вещество состоит из частиц, масса покоя которых не равна нулю; все вещества корпускулярны.

Поле характеризуется непрерывностью; известны электромагнитное и гравитационное поля, поле ядерных сил, волновые поля различных элементарных частиц.

Современное естествознание нивелирует различие между веществом и полем, считая, что и вещества, и поля состоят из различных частиц, обладающих корпускулярно-волновой (двойственной) природой. Выявление тесной взаимосвязи между полем и веществом привело к углублению наших представлений о единстве всех форм и структуры материального мира.

Однородное вещество характеризуется *плотностью* – отношением массы вещества к его объему

$$\rho = m / V,$$

где ρ , m и V – соответственно плотность, масса и объем вещества.

Физические поля такой плотностью не обладают.

Число веществ в принципе неограниченно велико; к известному числу веществ все время добавляются новые вещества, как открываемые в природе, так и синтезируемые искусственно.

Каждому веществу присущ набор специфических свойств – объективных характеристик, которые определяют индивидуальность конкретного вещества и тем самым позволяют отличить его от всех других веществ. К наиболее характерным физико-химическим свойствам относятся константы – плотность, температура плавления, температура кипения, термодинамические характеристики, параметры кристаллической структуры. К основным характеристикам вещества принадлежат его химические свойства.

Все химические вещества в принципе могут существовать в трех *агрегатных состояниях* – твердом, жидком и газообразном. Так, лед, жидкая вода и водяной пар – это твердое, жидкое и газообразное состояния одного и того же химического вещества – воды H_2O . Твердая, жидкая и газообразная формы не являются индивидуальными характеристиками веществ, а соответствуют лишь различным, зависящим от внешних физических условий состояниям существования химических веществ. Поэтому нельзя приписывать воде только признак жидкости, кислороду – признак газа, а хлориду натрия – признак твердого состояния.

Каждое из этих (и всех других веществ) при изменении условий может перейти в любое другое из трех агрегатных состояний.

При переходе от идеальных моделей твердого, жидкого и газообразного состояний к реальным состояниям вещества обнаруживается несколько пограничных промежуточных типов, общеизвестными из которых являются *аморфное* (стеклообразное) состояние, состояние *жидкого кристалла* и *высокоэластичное* (полимерное) состояние. В связи с этим часто пользуются более широким понятием *фаза*.

В физике рассматривается четвертое агрегатное состояние вещества – *плазма*, частично или полностью ионизированное состояние, в котором плотность положительных и отрицательных зарядов одинакова (плазма электронейтральна). В состоянии плазмы находится подавляющая часть Вселенной.

Кристалл – твердое вещество, имеющее естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на его внутренней структуре, т. е. на одном из нескольких определенных регулярных расположений, составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов). *Кристаллическая структура*, будучи индивидуальной для каждого вещества, относится к основным физико-химическим свойствам. Составляющие данное твердое вещество частицы образуют *кристаллическую решетку*. Если кристаллические решетки стереометрически (пространственно) одинаковы или сходны (имеют одинаковую симметрию), то геометрическое различие между ними заключается, в частности, в разных расстояниях между частицами, занимающими узлы решетки. Сами расстояния между частицами называются *параметрами решетки*. Параметры решетки, а также углы геометрических многогранников определяются физическими методами структурного анализа, например методами структурного рентгеновского анализа.

Часто твердые вещества образуют (в зависимости от условий) более чем одну форму кристаллической решетки; такие формы называются *полиморфными модификациями*.

Примеры. Среди простых веществ известны ромбическая и моноклинная сера, графит и алмаз, которые являются гексагональной и кубической модификациями углерода, среди сложных веществ – кварц, тридимит и кристобалит представляют собой различные модификации диоксида кремния.

Химические реакции

Процессы, протекающие в химическом веществе или в смесях различных веществ, представляют собой *химические реакции*.

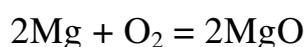
При протекании химических реакций всегда образуются новые вещества.

Химические реакции выявляют и характеризуют химические свойства данного вещества.

Исходные вещества, взятые для проведения химической реакции, называются *реагентами*, а новые вещества, образующиеся в результате химической реакции, – *продуктами* реакции. В общем виде химическая реакция изображается так:

Реагенты → Продукты реакции

Пример. При нагревании магния (серебристо-белый металл) в молекулярном кислороде (бесцветный газ) образуется оксид магния (белый порошок)



Химические реакции всегда сопровождаются физическими эффектами: поглощением и выделением энергии, например, в виде теплопередачи, изменением агрегатного состояния реагентов, изменением окраски реакционной смеси и др. Именно по этим физическим эффектам часто судят о протекании химических реакций,

Химические процессы, протекающие в веществе, отличаются и от физических процессов, и от ядерных превращений. В физических процессах участвующие вещества сохраняют неизменными свои свойства, но могут изменять внешнюю форму или агрегатное состояние.

Примеры наиболее распространенных физических процессов:

- обработка резанием (строгание, точение, фрезерование, пиление и др.);
- бесстружковая обработка (прессование, изгибание, волочение, вытягивание и др.);
- дробление (размалывание, пульверизация и др.);
- смешивание (перемешивание, совместное сплавление, растворение и др.);
- разделение (декантация, фильтрование, центрифугирование, дистилляция и др.);
- изменение агрегатного состояния (плавление и отвердевание, испарение или кипение и конденсация, сублимация и десублимация).

В химических процессах (химических реакциях) получают новые вещества с отличными от реагентов свойствами, но никогда не образуются атомы новых элементов. В атомах же участвующих в реакции элементов обязательно происходят видоизменения электронной оболочки.

В ядерных реакциях происходят изменения в атомных ядрах всех участвующих элементов, что приводит к образованию атомов новых элементов.

С помощью химических реакций можно получать практически важные вещества, которые в природе находятся в ограниченных количествах, например азотные удобрения, либо вообще не встречаются по каким-либо причинам, например сульфамиды и другие синтетические лекарственные препараты, полиэтилен и другие пластмассы. Химия позволяет синтезировать новые, неизвестные природе вещества, необходимые для жизнедеятельности человека. Вместе с тем интенсивное химическое воздействие на окружающую среду и на протекающие природные процессы может привести к нарушению установившихся естественных химических циклов, что делает актуальной экологическую проблему (загрязнение окружающей среды) и усложняет задачу рационального использования природных ресурсов и сохранения естественной среды обитания на Земле.

Классификация и виды химических реакций

В неорганической химии известно огромное число химических реакций, каждая из которых индивидуальна, поскольку в ней участвуют конкретные вещества с присущими им химическими свойствами. Вместе с тем химические реакции имеют много общих признаков, что позволяет их объединить в несколько типов. Важнейшими критериями, по которым проводят классификацию химических реакций являются:

агрегатное состояние реагентов (реакции газовые, в растворе, твердофазные, между веществами в различных агрегатных состояниях);

вид реагирующих частиц (реакции молекулярные, ионные, радикальные);

вид переносимых частиц (реакции окислительно-восстановительные с переносом электронов, кислотнo-основные с переносом протонов, образования и разрушения комплексов с переносом ионов и молекул, образования и разрушения ионных кристаллов);

вид источника энергии (реакции термoхимические, фотохимические и электрохимические).

Возможны и другие способы классификации реакций. К основным типам химических реакций в неорганической химии относятся реакции ионные, окислительно-восстановительные, кислотнo-основные и электрохимические.

Характерные основные признаки типов химических реакций заключаются в следующем.

Газовые реакции протекают между газообразными веществами, состоящими из молекул. Такие реакции характерны как для неорганической, так и для органической химии.

Реакции в растворе – наиболее распространенные химические про-

цессы, причем реакции в водном растворе преобладают над реакциями в неводных растворах. Такие реакции протекают с участием ионов, в том числе и комплексных.

Твердофазные реакции в последнее время усиленно изучаются. Такие реакции лежат, например, в основе процесса отжига доменного чугуна.

Ионные реакции наиболее типичны для неорганической химии.

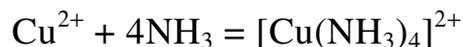
Молекулярные реакции имеют большее значение в органической химии; они встречаются и в неорганической химии, например, синтез аммиака.

Радикальные реакции, наряду с молекулярными, более присущи органической химии.

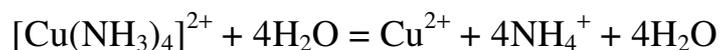
Окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции. Сопровождаются переносом элементарных химических частиц – электрона и протона соответственно.

Реакции образования и разрушения комплексов и ионных кристаллов сопровождаются переносом химических частиц (ионов, молекул). Такие реакции характерны для неорганической химии. Образование комплексов происходит обычно в водном растворе путем координации лигандов (ионов, молекул) вокруг центрального атома.

Пример. Если в светло-голубой раствор сульфата меди(II), добавить бесцветный раствор гидрата аммиака, то протекает реакция



и раствор становится вследствие этого темно-синим. При подкислении полученного раствора происходит разрушение комплекса



и раствор вновь принимает светло-голубую окраску, присущую ионам Cu^{2+} в водном растворе.

Разрушение кристаллической решетки может достигаться при плавлении вещества или растворении его в подходящем растворителе, чаще всего, в воде. Образование кристаллической решетки происходит в результате кристаллизации из расплава или раствора; реакция, протекающая в растворе, носит название *реакции осаждения*.

Термохимические реакции протекают при подводе энергии в форме теплоты, т. е. при нагревании; в широком смысле, это все те реакции, которые сопровождаются заметным экзотермическим или эндотермическим эффектом.

Фотохимические реакции происходят под воздействием световой энергии (или сопровождаются выделением световой энергии). Примерами фотохимических реакций, проходящих с поглощением световой энергии, являются фотосинтез в зеленых растениях, присоединение хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана и сульфохлорирование алканов при получении алкилсульфонатов. Многие процессы горения протекают с выделением световой энергии.

Электрохимические реакции осуществляются под воздействием электрической энергии либо сами служат ее источником. Наряду с термохимическими реакциями они имеют большое промышленное значение и являются предметом особого раздела химии – электрохимии.

Чистые вещества и смеси веществ

Индивидуальное чистое вещество обладает определенным набором характеристических свойств. От чистых веществ следует отличать *смеси веществ*, которые могут состоять из двух или большего числа чистых веществ, сохраняющих присущие им свойства.

Смеси веществ делятся на *гомогенные* (однородные) и *гетерогенные* (неоднородные). В табл. 1.1 приведены различные примеры возможных смесей веществ в разных агрегатных состояниях.

В гомогенных смесях составные части нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов, поскольку вещества находятся в раздробленном состоянии на микроуровне. Гомогенными смесями являются смеси любых газов и истинные растворы, а также смеси некоторых жидкостей и твердых веществ, например сплавы.

В гетерогенных смесях либо визуально, либо с помощью оптических приборов можно различить области (агрегаты) разных веществ, разграниченные поверхностью раздела; каждая из этих областей внутри себя гомогенна. Такие области называются *фазой*.

Гомогенная смесь состоит из одной фазы, гетерогенная смесь состоит из двух или большего числа фаз.

Гетерогенные смеси, в которых одна фаза в виде отдельных частиц распределена в другой, называются *дисперсными системами*. В таких системах различают *дисперсионную среду* (распределяющую среду) и *дисперсную фазу* (раздробленное в дисперсионной среде вещество).

С помощью физических методов разделения можно провести разделение смесей на их составные части, т. е. на чистые вещества.

В табл. 1.2 приведен обзор известных физических методов разделения смесей веществ, используемых в химии и химической технологии.

Чистыми веществами называются вещества, которые при проведении физических методов не разделяются на два или более других веществ и не изменяют своих физических свойств.

Т а б л и ц а 1.1

Смеси веществ

Агрегативное состояние составных частей (до образования смеси)	Гомогенная смесь (гомогенная система)	Гетерогенная смесь (гетерогенная система)
Твердое – твердое	Твердые растворы, сплавы, например латунь, бронза	Горные породы, например гранит, минералосодержащие руды и др.
Твердое – жидкое	Жидкие растворы, например водные растворы солей	А. Твердое в жидком – суспензии или взвеси, например частицы глины в воде, коллоидные растворы Б. Жидкое в твердом – жидкость в пористых телах, например почвы, грунты
Твердое – газообразное	Хемосорбированный водород в платине, палладии, сталях	А. Твердое в газообразном – порошки, аэрозоли, в том числе дым, пыль, смог Б. Газообразное в твердом – пористые материалы, например кирпич, пемза
Жидкое – жидкое	Жидкие растворы, например уксус – раствор уксусной кислоты в воде	Двух- и многослойные жидкие системы, эмульсии, например молоко – капли жидкого жира в воде
Жидкое – газообразное	Жидкие растворы, например раствор диоксида углерода в воде	А. Жидкое в газообразном – аэрозоли жидкости в газе, в том числе туманы Б. Газообразное в жидком – пены
Газообразное – газообразное	Газовые растворы (смеси любых количеств и любого числа газов)	Гетерогенная система невозможна

Таким образом, абсолютно чистое вещество – это абстракция. Правда, когда речь идет о каком-либо веществе, то химия пользуется этой абстракцией, т. е. считает, что вещество истинно чистое, хотя практически берется вещество с некоторым содержанием примесей. Конечно, химик должен стремиться использовать в своей практике по возможности чистые вещества, содержащие минимальное количество примесей.

Следует учитывать то, что даже незначительное содержание примесей может существенно изменить химические свойства вещества. Химическая промышленность выпускает реактивы различной степени чистоты, так что у химика всегда имеется выбор в зависимости от цели использования реактива. Так, для приготовления охлаждающих смесей целесообразно применять технический (невысокой степени очистки) хлорид натрия, тогда как для изучения химических свойств NaCl следует взять химически чистый реактив. В этом случае на этикетке указывается «хч» – химически чистое (99 %) вещество или «чда» – вещество чистое (95 %) для химического анализа.

Простые и сложные вещества. Синтез и анализ веществ

Среди чистых веществ принято различать простые и сложные вещества.

Простые вещества состоят из атомов одного вида элемента, т. е. они одноэлементные.

Сложные вещества состоят из атомов разных элементов, т. е. они многоэлементные.

Примеры. Простые вещества: молекулярные азот N_2 , водород H_2 , хлор Cl_2 , натрий Na состоят из элементов одного вида – соответственно азота N, водорода H, хлора Cl и натрия Na. Сложные вещества: аммиак NH_3 – включает элементы азот N и водород H, хлорид натрия NaCl – элементы натрий Na и хлор Cl.

Простые вещества следует отличать от понятий «атом» и «химический элемент». Простые вещества представляют собой формы существования элементов в свободном виде; каждому элементу соответствует, как правило, несколько простых веществ (*аллотропных форм*), которые могут различаться по составу, например, атомарный кислород O, молекулярные кислород O_2 и озон O_3 , или по кристаллической решетке, например, алмаз и графит для элемента углерод C. Очевидно, что простые вещества могут быть одно- и многоатомными.

Сложные вещества иначе называются *химическими соединениями*. Этот термин означает, что вещества могут быть получены с помощью химических реакций соединения из простых веществ – *химического синте-*

за или разделены на элементы в свободном виде (простые вещества) с помощью химических реакций разложения – *химического анализа*.

Т а б л и ц а 1.2

Важнейшие физические методы разделения смесей веществ

Агрегатное состояние составных частей смеси	Физическое свойство, используемое для разделения	Метод разделения
Твердое – твердое	Плотность Смачиваемость Размер частиц Растворимость Магнетизм	Отстаивание, седиментация Флотация Просеивание Экстракция, выщелачивание Магнитная сепарация
Твердое – жидкое	Плотность Температура кипения жидкости Размер частиц Растворимость твердого вещества	Седиментация, декантация (сливание жидкости с осадка), центрифугирование Выпаривание, дистилляция, осушение Фильтрование Кристаллизация
Твердое– газообразное	Плотность Температура кипения Растворимость	Отстаивание (в делительной воронке, в маслоотделителе), центрифугирование Дистилляция Экстракция
Жидкое – газообразное	Плотность Растворимость газа	Седиментация, центробежная сепарация Отгонка газа (путем повышения температуры), промывание с помощью жидкости
Газообразное – газообразное	Температура конденсации Абсорбируемость Размер частиц Масса	Конденсация Абсорбция (поглощение объемом сорбента) Диффузия Центрифугирование

Атомы и химические элементы. Распространенность элементов в природе

Атомы – это мельчайшие *химические* частицы, являющиеся пределом химического разложения любого вещества. Простое вещество (если оно не является одноатомным, как, например, гелий He) разлагается на атомы одного вида, сложное вещество – на атомы разных видов.

Атомы неделимы химическим путем.

Масса атомов разных видов составляет порядка 10^{-24} – 10^{-22} г, размеры (диаметр) атомов колеблются в пределах $1 \cdot 10^{-10}$ – $5 \cdot 10^{-10}$ м, поэтому атомы считаются *мельчайшими* химическими частицами.

Атомы одного вида являются атомами одного химического элемента, атомы разных видов – атомами разных химических элементов. К важнейшему свойству и главному отличительному признаку атома каждого элемента относится положительный заряд его ядра.

Химический элемент – это вид атомов с определенным положительным зарядом ядра.

Т а б л и ц а 1.3

Различия между смесями веществ и сложными веществами

Смесь	Сложное вещество
Образуется с помощью физического процесса (смешивание чистых веществ)	Образуется с помощью химической реакции (синтез из простых веществ)
Свойства чистых веществ (простых и сложных), из которых составлена смесь, остаются неизменными	Свойства простых веществ, из которых получено сложное вещество, в последнем не сохраняются
Чистые вещества (простые и сложные) могут находиться в смеси в любом массовом отношении	Элементы, входящие в состав сложного вещества, всегда находятся в определенном массовом отношении
Может быть разделена на составные части (чистые вещества) с помощью физических методов	Может быть разложено на составные части (элементы в виде простых веществ) только с помощью химической реакции (анализ)

Все химические элементы указаны в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева; каждому элементу отвечает свой порядковый (атомный) номер в Периодической системе. Значение порядкового номера элемента и значение заряда ядра атома того же элемента совпадают, отсюда химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым порядковым номером.

Все химические элементы по их свойствам, т. е. свойствам свободных атомов и свойствам образуемых элементами простых и сложных

веществ, делят на *металлические* и *неметаллические* элементы. Условно к неметаллам относят элементы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, N, P, As, C, Si, B и H, а остальные элементы считаются металлами.

Не следует путать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Элемент это не вещество, а определенный вид атомов, которые могут образовывать вещество – простое (из атомов одного элемента) и сложное (из атомов разных элементов).

Пример. Элемент Na входит в состав простого вещества натрия Na; это вещество может находиться в твердом состоянии в виде металла, в котором атомы расположены в узлах кристаллической решетки, или в газообразном состоянии (выше 1159 К, или 886°C) в виде некоторого числа несвязанных между собой атомов натрия.

Кроме того, элемент натрий в виде ионов Na^+ входит как составная часть во многие сложные вещества, включающие заряженные атомы других элементов. Так, сульфат натрия Na_2SO_4 состоит из атомов натрия Na, серы S и кислорода O.

В Периодической системе химических элементов на сегодняшний день имеется 112 элементов с порядковыми номерами от 1 (элемент водород H) до 112 (элемент 112). Из них в природе найдено 88 элементов; такие элементы, как технеций Tc, прометий Pm, астат At и франций Fr с порядковыми номерами 43, 61, 85, 87 и все элементы, следующие за ураном U (порядковый номер 92), впервые получены искусственно. Некоторые из них в исчезающе малых количествах обнаружены в природе.

Распространенность химических элементов в природе весьма различна. Существуют много способов оценки распространенности химических элементов на Земле, точнее, в земной оболочке.

За земную оболочку принимается *литосфера* (твердая земная кора, распространяющаяся на глубину до 17 км), *гидросфера* (вода морей и океанов) и *атмосфера* (воздушная оболочка, распространяющаяся на высоту до 15 км).

На рис. 1.1 показана распространенность химических элементов в земной оболочке, отвечающая их массовому содержанию, а в табл. 1.4 и 1.5 указано содержание химических элементов в литосфере и гидросфере Земли. Из химических элементов наиболее распространены в земной оболочке кислород и кремний. Эти элементы вместе с элементами алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, водород и титан составляют более 99 % массы земной оболочки, так что на остальные элементы приходится менее 1 %. В морской воде, помимо кислорода и водорода – составных частей самой воды, высокое содержание имеют такие элементы, как хлор, натрий, магний, сера, калий, бром и углерод.



Рис. 1.1. Распространенность химических элементов в земной оболочке. Числа отвечают массовому содержанию элементов (в %)

Молекулы химических соединений

Химические соединения, состоящие из атомов не менее двух элементов, имеют в качестве наименьших составных частей **молекулы** – электрически нейтральные группы атомов, или **ионы** – электрически заряженные атомы или группы атомов.

Из молекул составлены ковалентные соединения, обычно легколетучие.

Пример. Молекулы воды H_2O , аммиака NH_3 , диоксида углерода CO_2 построены из атомов различных неметаллических элементов, соединенных между собой ковалентными связями. Так, молекула воды H_2O составлена из двух атомов водорода H и одного атома кислорода O , причем атом кислорода образует отдельные ковалентные связи с каждым атомом водорода.

Молекула – это наименьшая частица химического соединения, обладающая его химическими свойствами.

Это определение молекулы действительно только при учете следующих двух ограничений.

Во-первых, в форме молекул могут быть не только соединения, но и простые вещества. Молекулы химического соединения, т. е. сложного вещества, многоэлементные (H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2SO_4), молекулы простых веществ – одноэлементные (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , S , P и др.). Поэтому в приведенном выше определении молекулы речь идет о многоэлементных молекулах.

Т а б л и ц а 1.4

Распространенность химических элементов в литосфере Земли. Номер показывает, какое место по распространенности занимает данный элемент

№	Элемент	Содержание, г на 1 т земной коры	№	Элемент	Содержание, г на 1 т земной коры
1	Кислород	466 000	48	Бериллий	} 2
2	Кремний	277 200	49	Германий	
3	Алюминий	81 300	50	Мышьяк	
4	Железо	50 000	51	Тантал	
5	Кальций	36 300	52	Уран	} 1
6	Натрий	28 300	53	Вольфрам	
7	Калий	25 900	54	Гольмий	
8	Магний	20 900	55	Европий	
9	Титан	4400	56	Молибден	} 0,9
10	Водород	1400	57	Таллий	
11	Фосфор	1180	58	Цезий	
12	Марганец	1000	59	Тербий	
13	Фтор	700	60	Лютеций	} 0,8
14	Сера	520	61	Ртуть	
15	Стронций	450	62	Иод	
16	Барий	400	63	Висмут	
17	Углерод	320	64	Кадмий	} 0,2
18	Хлор	} 200	65	Сурьма	
19	Хром		66	Тулий	
20	Цирконий	160	67	Индий	
21	Рубидий	120	68	Серебро	
22	Ванадий	110	69	Селен	
23	Никель	80	70	Аргон	
24	Цинк	65	71	Палладий	} 0,09
25	Азот	} 46	72	Золото	
26	Церий		73	Неон	
27	Медь	45	74	Платина	
28	Иттрий	40	75	Гелий	} 0,005
29	Литий	30	76	Теллур	
30	Неодим	} 24	77	Иридий	
31	Ниобий		78	Осмий	
32	Кобальт	23	79	Рений	} 0,001
33	Лантан	18	80	Родий	
34	Галлий	} 15	81	Рутений	
35	Свинец		82	Криптон	
36	Торий	10	83	Ксенон	$2 \cdot 10^{-4}$
37	Самарий	7	84	Радий	$3 \cdot 10^{-5}$
38	Гадолиний	} 6	85	Протактиний	$1 \cdot 10^{-6}$
39	Празеодим		86	Актиний	$9 \cdot 10^{-7}$
40	Гафний	} 5	87	Полоний	$6 \cdot 10^{-8}$
41	Диспрозий		88	Радон	$2 \cdot 10^{-10}$
42	Скандий		89	Нептуний	$6 \cdot 10^{-12}$
43	Бор		90	Плутоний	$4 \cdot 10^{-14}$
44	Бром	} 3	91	Франций	$2 \cdot 10^{-15}$
45	Иттербий		92	Прометий	$1 \cdot 10^{-17}$
46	Олово		93	Технеций	} $< 1 \cdot 10^{-19}$
47	Эрбий		94	Астат	

Т а б л и ц а 1.5

Распространенность химических элементов в гидросфере Земли (в воде морей и океанов). Номер показывает, какое место по распространенности занимает данный элемент

№	Элемент	Содержание, г на 1 м ³ воды	№	Элемент	Содержание, г на 1 м ³ воды
1	Кислород	856 000	43	Золото	} $5 \cdot 10^{-5}$
2	Водород	107 800	44	Кадмий	
3	Хлор	19 870	45	Ртуть	
4	Натрий	11 050	46	Галлий	} $3 \cdot 10^{-5}$
5	Магний	1326	47	Свинец	
6	Сера	928	48	Висмут	} $2 \cdot 10^{-5}$
7	Калий	416	49	Тантал	
8	Бром	68	50	Иттрий	} $1 \cdot 10^{-5}$
9	Углерод	28	51	Олово	
10	Стронций	8,5	52	Гелий	$7 \cdot 10^{-6}$
11	Бор	4,5	53	Ксенон	$5 \cdot 10^{-6}$
12	Кальций	4,2	54	Лантан	} $3 \cdot 10^{-6}$
13	Фтор	1,4	55	Неодим	
14	Кремний	1,0	56	Цирконий	
15	Азот	} 0,5	57	Скандий	$2 \cdot 10^{-6}$
16	Аргон				
17	Литий	0,2	58	Ниобий	} $1 \cdot 10^{-6}$
18	Рубидий	0,1	59	Рений	
19	Фосфор	0,07	60	Таллий	
20	Иод	0,06	61	Церий	
21	Барий	0,03	62	Диспрозий	} $9 \cdot 10^{-7}$
22	Молибден	0,01	63	Эрбий	
23	Алюминий	} 0,005	64	Иттербий	$8 \cdot 10^{-7}$
24	Цинк				
25	Железо	} 0,003	65	Гадолиний	} $7 \cdot 10^{-7}$
26	Медь				
27	Уран				
28	Ванадий	} 0,002	66	Рутений	} $6 \cdot 10^{-7}$
29	Марганец				
30	Мышьяк				
31	Никель	} 0,001	67	Бериллий	} $5 \cdot 10^{-7}$
32	Титан				
33	Хром	$6 \cdot 10^{-4}$	68	Празеодим	} $2 \cdot 10^{-7}$
34	Селен	} $5 \cdot 10^{-4}$	69	Самарий	
35	Цезий				
36	Криптон	} $2 \cdot 10^{-4}$	70	Гольмий	} $1 \cdot 10^{-7}$
37	Сурьма				
38	Вольфрам	} $1 \cdot 10^{-4}$	71	Тулий	
39	Неон				
40	Серебро				
41	Кобальт	$8 \cdot 10^{-5}$	72	Европий	} $4 \cdot 10^{-8}$
42	Германий	$6 \cdot 10^{-5}$	73	Индий	
			74	Тербий	} $1 \cdot 10^{-10}$
			75	Торий	
			76	Радий	$2 \cdot 10^{-14}$
			77	Полоний	$6 \cdot 10^{-16}$
			78	Радон	$2 \cdot 10^{-18}$
			79	Протактиний	$< 1 \cdot 10^{-19}$
			80	Прометий	

Во-вторых, большинство химически сложных веществ состоит не из молекул, а из ионов. Ионными соединениями являются все соли, а также солеобразные соединения. Составными частями таких соединений являются одноэлементные или многоэлементные ионы, соединенные между собой (в кристаллической решетке) ионной связью.

Примеры. Хлорид натрия NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- , пероксид натрия Na_2O_2 состоит из ионов Na^+ и O_2^{2-} , сульфат меди (II) CuSO_4 состоит из ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

Ионные соединения не содержат молекул.

Химические свойства ионных соединений определяются одновременно обоими видами ионов (положительными ионами, или *катионами* и отрицательными ионами, или *анионами*), а следовательно, сочетанием ионов, передаваемым формулами, например, NaCl , Na_2O_2 , FeSO_4 (хотя молекулы такого состава в этих твердых веществах не содержатся). Для некоторых из таких веществ в газообразном состоянии можно получить отдельные частицы того же состава, что и в твердом состоянии; они называются *ионными парами* и для отличия от ковалентных молекул изображаются с зарядами ионов, например $(\text{Na}^+)(\text{Cl}^-)$.

Символы химических элементов

Символы химических элементов являются интернациональными обозначениями элементов, они повсеместно приняты и помещены в Периодическую систему элементов Д.И. Менделеева. Современные символы химических элементов ввел шведский химик Берцелиус (1813 г.).

Символ химического элемента, определяемый его латинским названием и индивидуальный для каждого элемента, состоит реже из одной или чаще из двух латинских букв, причем первая буква – прописная, а вторая – строчная.

Первая буква символа соответствует первой букве латинского названия элемента, а за вторую букву символа берется вторая (или какая-нибудь другая) буква названия.

Примеры: Сера, лат. sulfur – символ S
 Калий, лат. kalium – символ K
 Хлор, лат. chlorum – символ Cl
 Натрий, лат. natrium – символ Na
 Серебро, лат. argentum – символ Ag

Символы химических элементов используются для построения химических формул. Символ химического элемента указывает не только, о каком элементе идет речь, но также означает один атом этого элемента

(на микроуровне) или один моль простого атомного вещества (на макроуровне).

Пример. Запись уравнения реакции



показывает, что каждый атом Fe реагирует с одним атомом S, а один моль железа реагирует с одним моль серы.

Химические формулы веществ

Каждое вещество обозначается присущей только ему химической формулой.

Химическая формула – это изображение качественного и количественного состава вещества при помощи символов химических элементов, а также числовых, буквенных и других знаков. Так же, как и символы элементов, химические формулы имеют интернациональные изображения.

Химическая формула дает следующую информацию: какие элементы входят в состав вещества и какое соотношение атомов этих элементов и, следовательно, какой состав молекулы для ковалентных соединений или состав и соотношение ионов в кристаллической решетке для ионных соединений.

Пример. Формула H_2O показывает, что вода (ковалентное вещество) включает элементы водород H и кислород O в соотношении их атомов 2:1, а формула Na_2SO_4 – сульфат натрия (ионное вещество) включает элементы натрия Na, серу, S и кислород O в соотношении их атомов 2:1:4 или в соотношении ионов Na^+ и SO_4^{2-} , равном 2:1. Соотношение для ионов наблюдается не только для вещества в твердом состоянии, но и в разбавленном водном растворе, где Na_2SO_4 диссоциирует на катионы Na^+ и анионы SO_4^{2-} в соотношении 2:1.

Химические формулы вида H_2O , Na_2SO_4 , C_2H_6 называются *суммарными* формулами. Число атомов каждого элемента в формуле указывается нижним числовым индексом справа у символа соответствующего элемента.

Пример. Запись формулы Al_2S_3 означает, что в сульфиде алюминия на каждые два атома Al приходится три атома S.

Помимо суммарных формул в химии используются *структурные* формулы молекул, которые показывают взаимное расположение в молекуле атомов разных элементов.

Примеры записи химических формул:

	Суммарная формула	Структурная формула
Вода	H_2O	$H-O-H$
Аммиак	NH_3	$H-N-H$ H
Диоксид углерода	CO_2	$O=C=O$

В органической химии, кроме суммарных и структурных формул, используются *упрощенные структурные* формулы.

Примеры:	Суммарная	Упрощенная структурная формула	Структурная формула
Этан	C_2H_6	CH_3CH_3 или CH_3-CH_3	$\begin{array}{c} H\ H \\ \ \\ H-C-C-O-H \\ \ \\ H\ H \\ H\ H \\ \ \end{array}$
Этанол	C_2H_5OH	CH_3CH_2OH или CH_3-CH_2-OH	$\begin{array}{c} H\ H \\ \ \\ H-C-C-O-H \\ \ \\ H\ H \end{array}$
Диметиловый эфир	$(CH_3)_2O$	CH_3OCH_3 или CH_3-O-CH_3	$\begin{array}{c} H\ H \\ \ \\ H-C-C-O-H \\ \ \\ H\ H \end{array}$

Сравнение формул этанола и диметилового эфира показывает, что представление органических соединений в виде суммарных формул не всегда целесообразно, так как они дают мало информации и часто совпадают по написанию для разных веществ.

Правила построения суммарных формул двухэлементных или двухионных неорганических соединений заключаются в следующем.

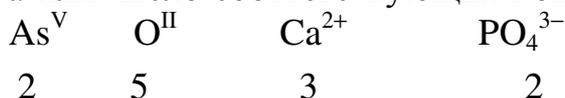
1. Записывают символы элементов или формулы ионов, причем для элементов должны быть известны или заданы их стехиометрические валентности, а для ионов – их электрический заряд.

Пример. Требуется написать формулы оксида мышьяка (V) и ортофосфата кальция, для которых соответствующими элементами и ионами будут элементы:



2. Находят наименьшее общее кратное указанных чисел валентности или заряда. В данном примере для первого вещества оно равно 10 ($2 \cdot 5=10$), а для второго – 6 ($2 \cdot 3 = 6$).

3. Делят наименьшее общее кратное на валентность элемента или заряд иона (без учета знака) и таким образом находят число атомов соответствующего элемента или число соответствующих ионов в формуле соединения



4. Эти числа записывают в виде нижних индексов справа у символов элементов или формул ионов (опуская валентности элементов и заряды ионов) и получают суммарные формулы:



Формулы многовалентных ионов (см. второй пример) заключают в круглые скобки, чтобы было очевидно, что числовой индекс относится ко всей формуле иона.

Уравнения химических реакций

Любая химическая реакция записывается в виде уравнений химической реакции. В соответствии с химическим смыслом реакции (реагенты взаимодействуют и образуют продукты реакции) в левой части уравнения указывают формулы реагентов, а в правой части – формулы продуктов, соединяя их стрелкой; получается схема химической реакции:



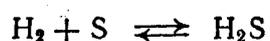
Часто вместо стрелки ставят знак химического равенства (=):



Пример. Уравнение реакции между железом и серой записывается так:



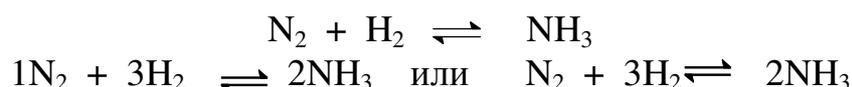
Известно, что в принципе все химические реакции в той или иной мере обратимы. Двустороннее протекание химической реакции (одновременное протекание ее в прямом и обратном направлении) обозначается знаком обратимости \rightleftharpoons :



Уравнение реакции, протекающей в прямом направлении, отражает образование сероводорода из реагентов – водорода и серы, а уравнение реакции в обратном направлении характеризует разложение сероводорода на продукты – водород и серу.

Если в схеме реакции числа атомов элементов слева и справа неоди-наковы, то проводят подбор коэффициентов, превращая схему реакции в её уравнение.

Пример. Обратимая реакция между азотом и водородом с образова-нием аммиака записывается в виде схемы и уравнения следующим обра-зом:



Числа, стоящие перед формулами веществ в уравнении (число 1 обычно опускается) называются *стехиометрическими коэффициентами*. Они показывают (на микроуровне), сколько химически одинаковых частиц участвует в реакции, т.е.



что и дает



Уравнение реакции



отражает в микромасштабе тот факт, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора и образуются две условные молекулы NaCl, т.е. два катиона натрия Na^+ и два хлоридных иона Cl^- .

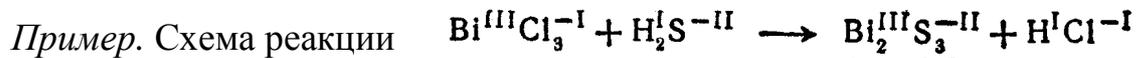
Следует обратить внимание на то, что стехиометрические коэффици-циенты относятся ко всей формуле вещества, хотя эта формула не за-ключена в скобки (например, в приведенных выше уравнениях – 2NaCl , 2NH_3), в отличие от алгебраических записей типа $2a$, $2b$, $2(ab)$, $2ab$, но понимать химическую запись надо так же – $2(\text{NaCl})$, $2[\text{NH}_3]$.

Подбор коэффициентов в уравнении химической реакции основан на том, что **сумма атомов каждого элемента не изменяется при про-текании химической реакции.**

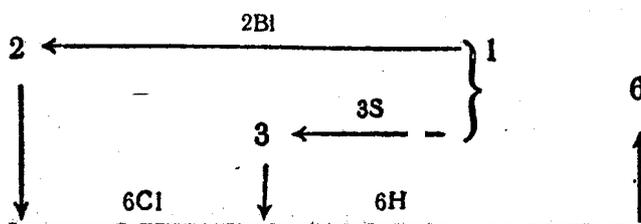
Это положение вытекает из закона сохранения массы.

Прежде чем перейти к подбору коэффициентов в схеме реакции, следует установить, изменяется или нет степень окисления элементов при протекании реакции.

В схемах реакций, в которых степени окисления элементов не изменяются, так называемые *обменные реакции* (см. далее), подбирать коэффициенты следует поэлементно, начиная с формулы самого сложного по составу вещества (эти формулы в приведенных ниже примерах отмечены чертой).



Подбор коэффициентов

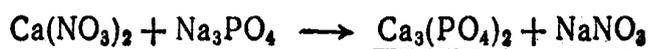


Уравнение реакции

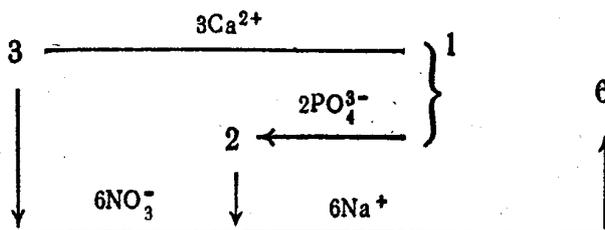


При подборе коэффициентов в обменных реакциях с участием ионных соединений, особенно если они многоатомные и не изменяют своего состава в ходе реакции, можно проводить подсчет числа ионов, что значительно упрощает реакцию.

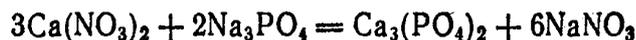
Схема реакции



Подбор коэффициентов

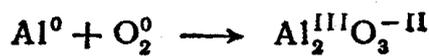


Уравнение реакции

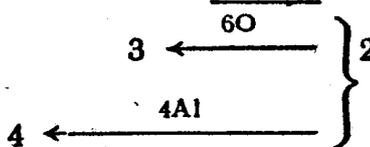


Для относительно простых реакций, в которых степени окисления элементов изменяются – окислительно-восстановительных реакций (см. далее), способ подбора коэффициентов аналогичен описанному выше для обменных реакций.

Пример. Схема реакции



Подбор коэффициентов



Уравнение реакции



Для сложных реакций такой поэлементный процесс подбора очень затруднен, и поэтому для них разработаны специальные методы подбора коэффициентов, подробно описанные далее, причем эти методы разные для окислительно-восстановительных реакций между индивидуальными веществами и между ионами веществ в водном растворе.

Закон сохранения массы

Создание количественных методов исследования явилось исключительно важным этапом развития современной научной химии. Результатом первых количественных исследований стало открытие **закона сохранения массы**. В 1748 – 1756 гг. русский ученый М.В. Ломоносов установил и экспериментально подтвердил этот закон, проводя опыты по обжигу свинца и других металлов в запаянной реторте. Независимо от Ломоносова этот закон был открыт и введен в химию французским химиком Лавуазье (1785 г.). Современная формулировка закона сохранения массы такова: **масса реагентов равна массе продуктов реакции**.

Таким образом, при протекании химической реакции общая масса участвующих веществ (реагентов и продуктов) остается неизменной.

Закон сохранения массы находит свое объяснение в том, что при течении химической реакции происходит только перегруппировка атомов (при переходе реагентов в продукты), а число атомов и масса каждого атома остаются постоянными. Если же число атомов каждого элемента, а, следовательно, их общая масса не изменяются, то и масса реагентов должна всегда, быть равной массе продуктов.

Масса веществ определяется взвешиванием, т. е. сравнением ее с известной массой разновесов. Масса – одна из основных физических характеристик веществ, единицей массы в Международной системе (СИ) является килограмм (кг). В химической лабораторной практике широко используются дольные от килограмма единицы: грамм ($1 \text{ г} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$) и миллиграмм ($1 \text{ мг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$).

Применявшийся ранее термин «вес» вместо «масса» недопустим в химии, физике и технике, поскольку вес – это другая физическая величина, численно равная силе тяжести и измеряемая в единицах силы – ньютонах (в системе СИ; ранее килограмм-сила). Масса тела не зависит от его местонахождения, а вес, как производная массы и ускорения свободного падения, определяется положением тела относительно земной поверхности. Масса тела имеет одно и то же значение и на Земле, и на Луне, а вес того же тела на Луне приблизительно в 7 раз меньше, чем на Земле. Вес тел измеряется на пружинных весах.

Относительная атомная масса

Каждый атом обладает определенной массой, значение которой чрезвычайно мало (от $1 \cdot 10^{-24}$ до $1 \cdot 10^{-22}$ г) и недоступно для непосредственного измерения. Пользоваться такими значениями в химических расчетах очень неудобно, поэтому на практике вместо абсолютных масс атомов используются *относительные атомные массы* (обозначение A_r), т. е. некоторые соотношения между абсолютными массами различных атомов.

Таким образом, относительная атомная масса элемента есть мера массы атома этого элемента.

Относительная атомная масса элемента – это число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше 1/12 части массы атома изотопа углерода-12 (^{12}C).

Пример. Округленные значения относительной атомной массы кислорода и фтора составляют 16,00 и 19,00. Отсюда следует, что значение абсолютной массы для одного атома кислорода больше в 16 раз, а значение той же величины для атома фтора больше в 19 раз, чем значение 1/12 части массы атома ^{12}C , а массы атомов O и F относятся между собой как 16: 19.

Относительные атомные массы элементов указаны в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Для большинства элементов в Периодической системе указаны среднеарифметические значения относительных атомных масс для природной смеси изотопов этих элементов. Углерод также встречается в природе в виде двух изотопов ^{12}C и ^{14}C ; этой природной смеси отвечает значение относительной атомной массы 12,011. Относительная атомная масса природного кислорода (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) равна 15,9994, природного водорода (^1H , ^2H) – 1,00794 и т. п. Природный фтор состоит только из одного изотопа – ^{19}F (изотопно-чистый элемент), его относительная атомная масса, равна 18,9984.

За основу единой (для физиков и химиков) шкалы относительных атомных масс в 1961 г. был выбран изотоп углерода-12, для которого значение относительной атомной массы установлено равным 12,0000 (точно). По современной шкале атомной единицей массы (а.е.м.) является унифицированная *углеродная единица*, равная $1,66057 \cdot 10^{-24}$ г. Значения относительных атомных масс элементов определяют как частное от деления значения абсолютной массы атома данного элемента к 1/12 части абсолютной массы атома изотопа ^{12}C .

Пример. Масса атома фтора составляет $3,15481 \cdot 10^{-24}$ г, следовательно, относительная атомная масса фтора равна:

$$\text{F: } A_r = 3,15481 \cdot 10^{-24} \text{ г} / 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 18,9984 \text{ (а.е.м.)}$$

Атомная единица массы – фундаментальная физико-химическая кон-

станта, ее значение будет уточняться по мере развития техники измерения.

Значения относительной атомной массы известны и для каждого *изотопа* любого элемента. Значения A_r для изотопов водорода ^1H (протий) и ^2H (дейтерий) равны 1,0078 и 2,0141, для изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O – соответственно 15,9949; 16,9991 и 17,9992; для изотопа $^{27}\text{Al} = 26,9815$. Целое число, которое указано в левом верхнем индексе у символа элемента, есть фактически округленное значение его относительной атомной массы.

Оно называется *массовым числом* изотопа и равно сумме нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре атома этого изотопа:

Относительная атомная масса \approx Массовое число (число нуклонов)

Примеры. ^{19}F 18,998403 \approx 19

^{27}Al 26,98154 \approx 27

Из вышесказанного следует, что масса одного нуклона (определение нуклона см. далее) в атомных единицах массы равна приблизительно единице; точные значения: $m_p = 1,007276$ (а.е.м.) для протона, $m_n = 1,008665$ (а.е.м.) для нейтрона. Отсюда ясен выбор шкалы для относительных атомных масс элементов; простейший атом водорода (один протон в ядре) должен иметь единичное значение A_r приблизительно равное массе протона (точное значение 1,00794).

Коэффициентом пропорциональности между единицей массы – граммом и единицей относительной атомной массы является число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23}$.

Относительная молекулярная масса

Подобно тому, как каждому элементу присуще определенное значение относительной атомной массы A_r , так и каждое химическое соединение имеет свое значение *относительной молекулярной массы* (обозначение M_r). Относительная молекулярная масса соединения есть мера массы молекулы этого соединения.

Относительная молекулярная масса химического соединения – это число, показывающее, во сколько раз абсолютная масса одной молекулы этого соединения больше атомной единицы массы.

Поскольку основой молекул являются атомы, то между относительной молекулярной массой соединения и относительными атомными массами элементов есть прямая связь. Значение M_r для соединения находят суммированием относительных атомных масс элементов, входящих в состав этого соединения, с учетом его химической формулы (т. е. числа атомов каждого элемента). В этом находит свое выражение закон сохранения массы.

Для соединения, молекула которого включает по одному атому каждого из двух элементов, относительная молекулярная масса есть простая сумма относительных атомных масс элементов.

Пример. Для хлороводорода HCl:

Относительная атомная масса H	1, 008
Относительная атомная масса Cl	<u>35, 453</u>
Относительная молекулярная масса HCl	36, 461 \approx 36,46

Если молекула соединения содержит несколько атомов данного элемента, то соответствующее значение относительной атомной массы необходимо (до сложения) умножить на число атомов.

Пример. Для воды H₂O:

Относительная атомная масса H · 2	1, 008 · 2
Относительная атомная масса O	<u>15, 999</u>

Относительная молекулярная масса H₂O 18, 015 \approx 18, 02

Если химическое соединение состоит не из молекул, а из ионов, то оно также характеризуется значением относительной молекулярной массы, рассчитанной по его химической формуле.

Пример. Для хлорида бария BaCl₂:

Относительная атомная масса Ba	137, 33
Относительная атомная масса Cl · 2	<u>35, 453 · 2</u>

Относительная молекулярная масса BaCl₂ 208, 236 \approx 208, 24

Для простых веществ, имеющих молекулярное строение (что отражено в их формулах), в химических расчетах следует применять только значения M_r (а не A_r).

Пример. Для простых веществ, образуемых элементом кислород, значение M_r составляет:

для O ₂	2 · 15, 999 \approx 32,00
для O ₃	3 · 15, 999 \approx 48, 00

Закон постоянства состава. Закон кратных отношений

Относительные атомные и молекулярные массы являются мерой масс атомов и молекул, поэтому они позволяют сделать вывод о соотношении масс атомов различных элементов в молекуле сложного вещества.

Пример. Относительная атомная масса водорода и кислорода соответственно равна 1,008 и 16,00, откуда следует, что соотношение масс атомов водорода и кислорода составляет 1 : 16. В молекуле воды H₂O содержится два атома водорода и один атом кислорода, следовательно, массовое отношение водорода и кислорода в воде равно 2:16 или 1:8.

Соотношения атомных масс элементов в соединениях устанавливает **закон постоянства состава**, выведенный в начале XIX в. французским химиком Прустом на основании анализа химических соединений. Его современная формулировка такова: **каким бы способом ни было получено вещество, его химический состав остается постоянным.**

В каждом сложном веществе (независимо от способа его получения) сохраняются неизменными соотношения чисел атомов и масс атомов, входящих в его состав элементов.

При этом отношение чисел атомов различных элементов выражается небольшими целыми числами. Так, для воды H_2O они составляют 2:1, для диоксида углерода CO_2 – 1:2, для оксида азота (III) N_2O_3 – 2:3. Эти числа и определяют состав указанных сложных веществ.

Отсюда следует, что если два или несколько простых веществ соединяются с образованием некоторого сложного вещества, то и массовое отношение реагирующих веществ постоянно для данного продукта. Так, при взаимодействии водорода и кислорода могут быть получены вода H_2O и пероксид водорода H_2O_2 . Очевидно, что не только в самих продуктах массовое отношение водорода и кислорода равно соответственно 1:8 и 1:16, но массовое отношение реагентов будет таким же.

На основании закона постоянства состава (и закона кратных отношений, см. ниже) английский исследователь Дальтон в 1807 г. высказал *атомную гипотезу* (основу атомно-молекулярного учения о строении вещества): **любое вещество составлено из мельчайших химических частиц – атомов; простое вещество состоит из атомов одного элемента, сложное вещество – из атомов различных элементов.**

Из атомной гипотезы вытекает, что закон постоянства состава отражает именно атомный состав вещества: в молекулу вещества объединяется определенное число именно атомов одного или различных элементов. Молекулу воды H_2O создают два атома водорода и один атом кислорода.

Закон кратных отношений, открытый Дальтоном, гласит: **если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы атомов одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу атомов другого элемента, соотносятся между собой как небольшие целые числа.**

Пример. Сера образует два оксида – диоксид SO_2 и триоксид SO_3 . Относительная атомная масса серы и кислорода равна 32 и 16 (округленно). Массовое отношение серы и кислорода в SO_2 равно $32: (2 \cdot 16) = 32:32$, в SO_3 $32: (3 \cdot 16) = 32:48$. Отсюда следует, что на каждые 32 массовые части серы в этих соединениях приходится 32 и 48 массовых частей кислорода соответственно, т.е. отношение массовых частей кислорода ($32:48 = 2:3$) действительно является отношением небольших целых чисел. Введение точных значений относительных атомных масс серы (32,066) и

кислорода (15,999) не изменит этого отношения; оно останется равным 2:3.

Закон кратных отношений является фактически объединением закона сохранения массы и закона постоянства состава на базе атомной гипотезы строения вещества, а все эти законы послужили основой для формулирования понятия об относительной атомной и молекулярной массе и ознаменовали начало развития химии как количественной науки.

Количество вещества

Химические реакции протекают между веществами, а поскольку вещества построены из атомов, молекул или ионов, то химические реакции – это взаимодействие отдельных атомов, молекул или ионов веществ. На практике (в химической промышленности, химической лаборатории) реакции проводят с макроколичествами веществ, каждое из которых включает очень большое число простейших химических частиц (атомов, молекул, ионов).

Основываясь на атомной гипотезе Дальтона и гипотезе Авогадро (см. далее) австрийский физик Лошмидт в 1865 г. установил количественное соотношение между микро- и макрообластями химии. Он нашел, что в 1 см^3 газа при нормальных физических условиях содержится приблизительно $2,69 \cdot 10^{19}$ частиц этого газа (атомов – для атомных газов, например Ar, молекул – для молекулярных газов, например O_2 или NH_3). Это число $2,69 \cdot 10^{19}$ в физике называется *числом Лошмидта*.

Для того чтобы легче различать микро- и макрообласти химии, введено понятие о *количестве вещества* (обозначение n) – физико-химической величине, характеризующей макропорцию этого вещества подобно тому, как число частиц (или вообще некоторых объектов) характеризует микропорцию вещества (2 атома кислорода, 7 молекул аммиака).

Единицей количества вещества в СИ является моль (обозначение моль).

Количество вещества, содержащееся в порции простого или сложного вещества, определяется сравнением с некоторым определенным единичным количеством вещества. При этом основой сравнения служит, как и для определения относительных атомных масс наиболее распространенный изотоп углерода – ^{12}C .

Моль – это количество вещества, содержащее столько же формульных единиц этого вещества, сколько имеется атомов в 12 г (точно) изотопа углерод -12.

Формульная единица вещества (иначе структурный элемент, элементарный объект) – это химическая частица (атом, молекула, катион, анион), также любая совокупность химических частиц, передаваемая ее

химической формулой, например: Na, H₂O, NH₄⁺, CO₃²⁻, (NH₄)₂CO₃, NH₃ · H₂O.

Поэтому заданное количество вещества имеет смысл, если точно названо само вещество, т. е. указано, из каких формульных единиц оно состоит. Так, запись «1 моль хлора» является неполной, так как она может относиться к 1 моль Cl₂ и к 1 моль Cl, а молекулярный хлор Cl₂ и атомный хлор Cl – это разные вещества.

В названии физической величины – количество вещества – слово «вещество» употреблено в более широком смысле, скорее означающем «материя», чем химическое вещество. Поэтому в число формульных единиц включаются также электроны (а в физике и другие физические частицы), которые сами химического вещества не образуют. Количество электронного газа (чаще говорят просто электронов) также может быть 1 моль, поскольку электроны (и подобные частицы) являются исчисляемыми наравне с атомами, молекулами и ионами (см. далее).

Число формульных единиц, содержащихся в одном моле любого вещества, называется *числом Авогадро*, оно равно $6,022045 \cdot 10^{23}$. Физико-химическая константа, отвечающая этому числу, называется *постоянной Авогадро* (обозначение N_A):

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Не следует путать число Авогадро с числом Лошмидта. Число Авогадро, универсально, оно указывает на число формульных единиц вещества в его количестве, равном 1 моль, независимо от агрегатного состояния вещества. Число Лошмидта (см. выше) имеет ограниченный смысл, оно относится только к *газам при нормальных физических условиях*, для которых можно использовать постоянную Лошмидта (физическая константа, отвечающая числу Лошмидта, обозначение N_L).

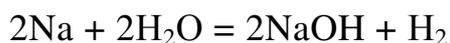
$$N_L = 2,686754 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \approx 2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

Постоянные Авогадро и Лошмидта определены с достаточно большой точностью при использовании различных методов и объектов. Однозначность результатов их определений является прямым доказательством существования атомов и молекул, подтверждает научную оправданность атомно-молекулярного учения. Дальнейшее совершенствование техники измерения приведет и к дальнейшему уточнению значений постоянных Авогадро и Лошмидта.

Для практических расчетов вполне достаточно использовать приближенные значения ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ для постоянной Авогадро и $2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для постоянной Лошмидта).

Запись формульных единиц в уравнениях реакций означает не только, что реагируют между собой отдельные частицы веществ, но и их макропорции (в каждой из которых содержится огромное число химических частиц).

Пример. Из уравнения химической реакции



следует, что два атома натрия реагируют с двумя молекулами воды и при этом образуются две формульные единицы гидроксида натрия (вещество состоит из ионов Na^+ и OH^-) и одна молекула водорода (это как бы микроуровень описания химической реакции). Приведенное уравнение также показывает, что между собой реагируют:

2 моль Na или $2 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})$ атомов Na

2 моль H_2O или $2 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})$ молекул H_2O

и при этом образуются

2 моль Na^+ и 2 моль OH^-

или соответствующее число ионов Na^+ и OH^-

1 моль H_2 или $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2

Таким образом, с введением понятия о количестве вещества значительно упрощаются химические расчеты по формулам и уравнениям (числовые значения количества веществ значительно удобнее, чем числа реагирующих формульных единиц).

Количеством вещества можно характеризовать также порции физических частиц (в химии чаще всего электронов), а, следовательно, и порции электрических зарядов. Как на электронах, каждый из которых несет отрицательный элементарный заряд, так и на химических частицах, (однозарядный катион несет положительный элементарный заряд, однозарядный анион – отрицательный элементарный заряд). Например, 1 моль серной кислоты, содержащий $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2SO_4 , в разбавленном водном растворе образует

2 моль H^+ (точнее, H_3O^+) или $2 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})$ ионов H^+ (H_3O^+)

1 моль SO_4^{2-} или $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов SO_4^{2-}

Указанные количества ионов несут соответственно

2 моль или $2 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})$ положительных зарядов

2 моль или $2 \cdot (6,02 \cdot 10^{23})$ отрицательных зарядов.

Молярная масса

Химические вещества реагируют между собой в количествах, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнениях реакций.

При этом значения масс реагирующих веществ никак не определяется непосредственно уравнением реакции и непропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Поэтому для количественного описания реакций целесообразнее использовать количества вещества, а не его массу, хотя порция вещества удобнее всего отмеривается по массе вещества и (или по его объему).

Чтобы соотнести между собой количество вещества и его массу, введено понятие о *молярной массе*, отвечающей единице количества вещества (обозначение M).

Молярная масса вещества есть отношение массы некоторой порции этого вещества к количеству вещества в этой порции

$$M = m / n.$$

Молярная масса – величина, характеризующая конкретное вещество.

Единицей молярной массы в СИ является килограмм на моль (кг/моль), в химической практике чаще всего используется дольная единица грамм на моль (г/моль).

Числовое значение молярной массы, выраженной в г/моль, для одноатомного простого вещества равно относительной атомной массе данного элемента, а для любого соединения – его относительной молекулярной массе.

<i>Примеры.</i> Атомный кислород	$A_r = 16,00$; $M_O = 16,00$ г/моль
Молекулярный кислород	$M_r = 32,00$; $MO_2 = 32,00$ г/моль
Натрий	$A_r = 22,99$; $M_{Na} = 22,99$ г/моль
Серная кислота	$M_r = 98,08$; $M_{H_2SO_4} = 98,08$ г/моль
Хлорид натрия	$M_r = 58,44$; $M_{NaCl} = 58,44$ г/моль

Эквивалент

Если в некоторой реакции два вещества в соответствии с уравнением взаимодействуют в равных количествах и, следовательно, в массовом отношении, пропорциональном их молекулярным массам, то можно утверждать, что реагирующие количества и массы этих веществ эквивалентны (т.е. равноценны).

Пример. В реакции



соотношение реагирующих количеств железа и серы составляет 1 : 1, массовое соотношение равно 55,85 : 32,07. Отсюда следует, что если в реакцию вступает 0,5 моль Fe, или 27,92 г Fe, то с таким количеством и массой

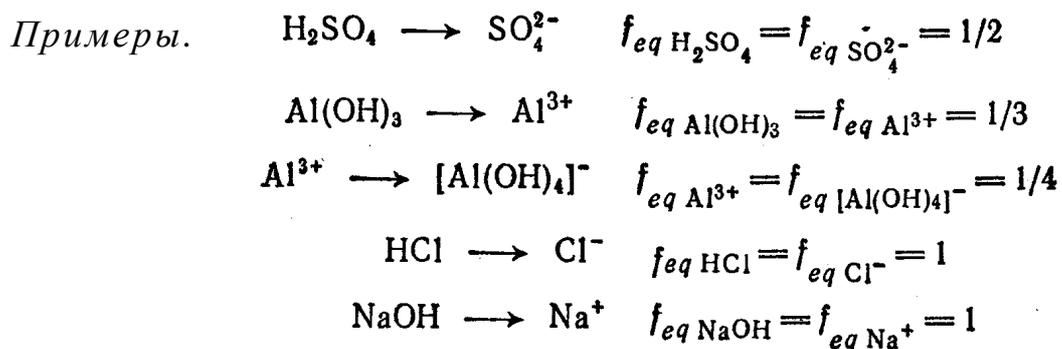
железа обязательно прореагирует эквивалентное количество и эквивалентная масса серы, т.е. 0,5 моль S и 16,03 г S. Очевидно, что в реакции образования двухэлементного соединения FeS из простых веществ стехиометрическая валентность атомов железа и серы одинакова.

Если в подобных реакциях атомы элементов проявляют различную валентность, то становится необходимым ввести *фактор эквивалентности* (обозначение f_{eq} , поскольку количества реагирующих веществ уже не будут равными, а массы этих веществ не являются просто пропорциональными их молярным массам).

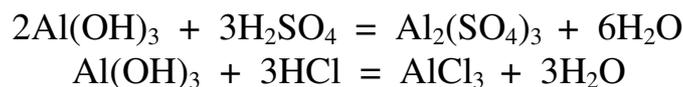
Фактор эквивалентности f_{eq} вещества – это величина, обратная эквивалентному числу z этого вещества в конкретной реакции

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

Фактор эквивалентности следует относить не просто к реагирующим веществам, но к каждой частице (атому, молекуле, иону) этих веществ.



Это означает, что в реакциях

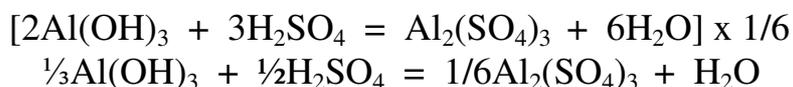


количество $\text{Al}(\text{OH})_3$, равное 1/3 моль, эквивалентно 1/2 моль H_2SO_4 или 1 моль HCl. Вещества, взятые именно в таких (или пропорциональных) количествах, прореагируют полностью.

Немецкие химики Венцель и Рихтер установили (1793 г.), что **вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.**

Это современная формулировка *закона эквивалентов*.

Установление значений факторов эквивалентности по известному уравнению реакции ясно из следующего примера:



Отсюда видно, что для $Al^{3+}/_{eq} = 1/3$, а для $Al_2(SO_4)_3 \cdot f_{eq} = 1/6$.

Таким образом: эквивалент – это условная химическая единица в z раз меньшая, чем соответствующая формульная единица вещества, участвующего в конкретной реакции.



В макромасштабе реакции являются результатом взаимодействия между различными количествами веществ, в большинстве случаев не равными друг другу, поэтому следует различать *формульное количество вещества n* и *эквивалентное количество вещества n_{eq}* , между которыми имеется следующее соотношение:

$$n_{eq} = n / f_{eq}.$$

Пример. Для перехода $H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-}$ ($f_{eq} = 1/2$) формульное количество серной кислоты, равное 1 моль, отвечает эквивалентному количеству серной кислоты, равному 2 моль.

(Эквивалентное количество вещества, равное 1 моль, содержит число эквивалентов данного вещества, равное числу Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$)).

Эквивалентные количества всех веществ, участвующих в реакции, одинаковы (вторая формулировка закона эквивалентов).

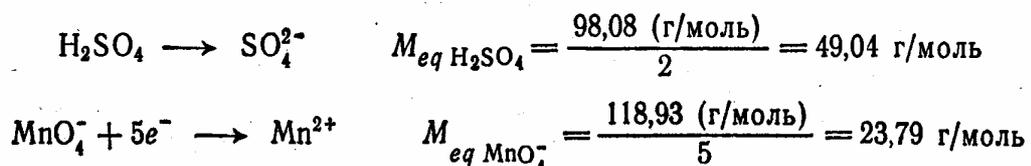
Пример. Для реакции $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

Фактор эквивалентности	1/3	1/2	1/6	1
Формульное количество вещества	2 моль	3 моль	1 моль	6 моль
Эквивалентное количество вещества	6 моль	6 моль	6 моль	6 моль

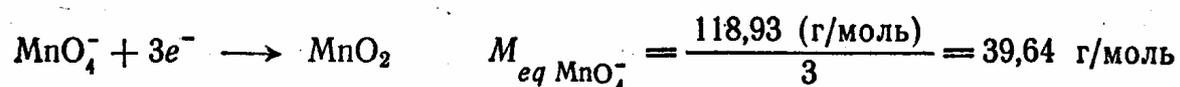
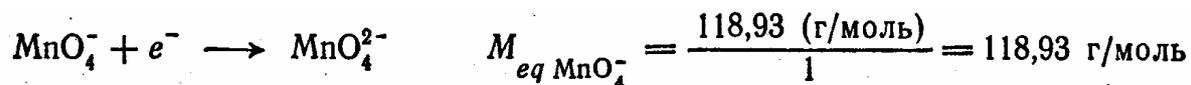
Помимо эквивалентного количества вещества применяется понятие об *эквивалентной массе M_{eq}* , связанной с молярной массой M этого вещества соотношением:

$$M_{eq} = f_{eq} M.$$

Пример:



Если молярная масса – это абсолютная константа индивидуального вещества, то эквивалентная масса – константа вещества в конкретной реакции.



Между величинами m , n_{eq} и M_{eq} действительно соотношение:

$$m = n_{eq} M_{eq}$$

В литературе прошлых лет наравне с понятиями «грамм-молекула», «грамм-атом» и «грамм-ион» (замененными теперь на единое понятие – «молярная масса») встречается понятие о грамм-эквиваленте, которое идентично современному понятию об эквивалентной массе. Так, для перехода $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 1 грамм-эквивалент H_2SO_4 – это 49,04 г H_2SO_4 .

Химические газовые законы

В химических процессах объем реакционной смеси в отличие от ее сохраняющейся массы может измениться, иногда довольно существенно. Это происходит, если в реакции участвуют газообразные реагенты и/или продукты. Изменение объема каждого газа подчиняется определенным закономерностям.

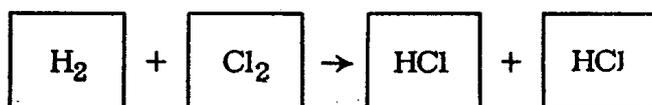
Объем газа при постоянных физических условиях пропорционален массе газа.

Отсюда следует, что в химических расчетах массу газов можно заменять их объемами.

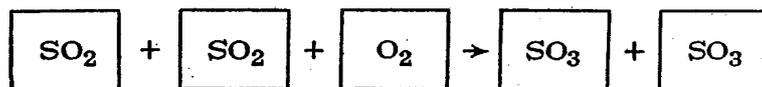
Объемные соотношения в химических реакциях между газами определяет закон объемных отношений, который был установлен опытным путем французским ученым Гей-Люссаком (1808 г.):

в химических реакциях объемы газообразных веществ (реагентов и продуктов) относятся между собой как небольшие целые числа.

Примеры. 1. Одна объемная часть молекулярного водорода и такая же объемная часть молекулярного хлора образуют две объемные части хлороводорода



2. Две объемные части диоксида серы и одна объемная часть молекулярного кислорода образуют две объемные части триоксида серы:



В каждой реакции единичный объем любого газа (показанный квадратом) один и тот же, а сама реакция протекает при постоянном давлении и температуре.

Химический газовый закон Гей-Люссака не уточняет, в виде каких частиц (атомов или молекул) участвуют одноэлементные газы в реакциях. В то время считалось, что газы состоят из атомов, а поскольку размеры атомов различных газов неодинаковы, то и число атомов в равных объемах различных газов должно быть разным; это явно противоречило экспериментальным наблюдениям Гей-Люссака. В дальнейшем это противоречие было снято, поскольку обнаружилось, что многие газы (водород, кислород, хлор и др.) состоят из двухатомных молекул.

Основным газовым законом является *закон Авогадро*, высказанный как гипотеза итальянским физиком и химиком Авогадро (1811 г.):

в равных объемах различных газов при одинаковых физических условиях содержится одно и то же число молекул.

Именно Авогадро своими исследованиями заложил основы молекулярной теории и ввел в науку представление о молекуле как о более сложной частице, чем составляющие её атомы. Закон Авогадро объясняет простые объемные отношения реагирующих и образующихся газов, установленные ранее Гей-Люссаком.

Число молекул газа в 1 см^3 при $101,325 \text{ кПа}$ (1 атм) и 0°C первым определил Лошмидт, тем самым подтвердив правильность закона Авогадро.

Исходя из своей гипотезы, Авогадро разработал способ определения молярной массы M_B неизвестного газа В (или пара) из измеренной относительной плотности d этого газа по другому (известному) газу А:

$$M_B = d_A M_A \quad (p, T = \text{const}).$$

Наиболее часто используют относительную плотность газа по водороду d_{H_2} , тогда формула для расчета молярной массы газа M_B принимает вид:

$$M_B = 2,016 d_{\text{водорода}} \quad \text{или} \quad M_B \approx 2 d_{\text{водорода}} \text{ (г/моль)}$$

Относительную плотность газа по водороду $d_{\text{водорода}}$ определяют экспериментально.

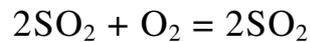
Молярный объем газа

Из положений о том, что один моль любого вещества включает число частиц этого вещества, равное числу Авогадро, и что равные числа частиц различных газов (атомов – для одноатомных газов) при одинаковых физических условиях содержатся в равных объемах этих газов, вытекает следствие:

равные количества любых газообразных веществ при одинаковых физических условиях занимают равные объемы.

В частности, объем одного моля любого газа имеет (при p , $T = \text{const}$) одно и то же значение. Следовательно, уравнение реакции, протекающей с участием газов, задает не только соотношение их количеств и масс, но и объемов.

Пример. Из уравнения газовой реакции



следует, что 2 моль SO_2 или две объемные части SO_2 (отвечающие заданному количеству вещества) реагируют с 1 моль O_2 или одной объемной частью O_2 , образуя 2 моль или две объемные части SO_3 .

Объем газа (при p , $T = \text{const}$), содержащий 1 моль вещества или число частиц этого вещества, равное числу Авогадро, называется *молярным объемом* (обозначение V_m). Молярный объем газа определяется, по указанному выше следствию из закона Авогадро, как отношение объема V порции данного газа к количеству вещества n в этой порции:

$$V_m = V/n.$$

Единица молярного объема газа в СИ – кубический метр на моль ($\text{м}^3/\text{моль}$), но чаще используются дольные единицы – литр (кубический дециметр) на моль ($\text{л}/\text{моль}$, $\text{дм}^3/\text{моль}$) и миллилитр (кубический сантиметр) на моль ($\text{мл}/\text{моль}$, $\text{см}^3/\text{моль}$).

В соответствии с определением молярного объема для любого газа отношение его объема V к количеству вещества n будет одинаковым при условии, что этот газ по свойствам близок к идеальному газу.

При нормальных условиях (**н.у.**) – это **101,3 кПа**, **0°C** – молярный объем идеального газа равен:

$$V_m = 2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 22,4 \text{ л}/\text{моль}.$$

В химических реакциях используется округленное значение 22,4 л/моль, поскольку точное значение относится к идеальному газу, а большинство реальных газов по свойствам отличаются от него. Так, реальные газы с очень низкой температурой равновесной конденсации (H_2 , O_2 , N_2) при нормальных условиях имеют молярный

объем, почти равный 22,4 л/моль, а газы, конденсирующиеся при высоких температурах, имеют несколько меньшие значения молярного объема при нормальных условиях (для CO_2 – 22,26 л/моль, для NH_3 – 22,08 л/моль).

Зная объем некоторого газа V , можно определить количество вещества n в этом объеме, и наоборот, по количеству вещества n в данной порции газа можно найти объем этой порции V :

$$n = V / V_m; \quad V = V_m n .$$

Примеры: 1. В 1 м³ некоторого газа (при н. у.) количество вещества равно:

$$n = 1000 \text{ (л)} / 22,4 \text{ (л/моль)} = 44,6 \text{ моль}$$

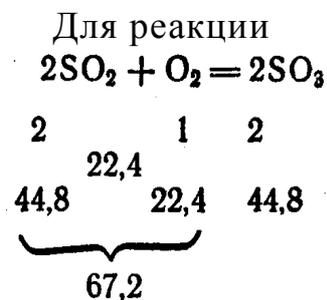
2. Порция некоторого газа (при н. у.), количество вещества в которой равно 5,2 моль, занимает объем:

$$V = 22,4 \text{ (л/моль)} \cdot 5,2 \text{ (моль)} = 116,5 \text{ л.}$$

Молярный объем газа (идеального) при нормальных условиях – фундаментальная физическая постоянная, которая широко используется в химических расчетах. Так, она позволяет применять объем газа вместо его массы, что очень удобно, поскольку на практике легче измерить объем газа, чем его массу.

Пример.

Количество вещества, моль
Молярный объем газа при н. у., л/моль
Объем газа, л



Суммарный объем реагентов, л

Отсюда следует, что SO_2 и O_2 реагируют в объемном отношении 44,8 : 22,4. Из каждых 67,2 л смеси реагентов образуется 44,8 л SO_2 , т.е. эта реакция протекает с уменьшением объема.

Значение молярного объема газа при нормальных условиях является коэффициентом пропорциональности между постоянными Авогадро N_A и Лошмидта N_L :

$$V_m = \frac{N_A}{N_L} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ (моль}^{-1}\text{)}}{2,69 \cdot 10^{19} \text{ (см}^{-3}\text{)}} = 2,24 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Используя значения молярного объема V_m и молярную массу газа M , можно определить плотность этого газа ρ .

$$\rho = M / V_m.$$

Пример. Плотность монооксида и диоксида углерода при нормальных условиях составляет:

$$\rho_{\text{CO}} = \frac{28,01 \text{ (г/моль)}}{22,4 \text{ (л/моль)}} = 1,25 \text{ г/л}$$

$$\rho_{\text{CO}_2} = \frac{44,01 \text{ (г/моль)}}{22,4 \text{ (л/моль)}} = 1,96 \text{ г/л}$$

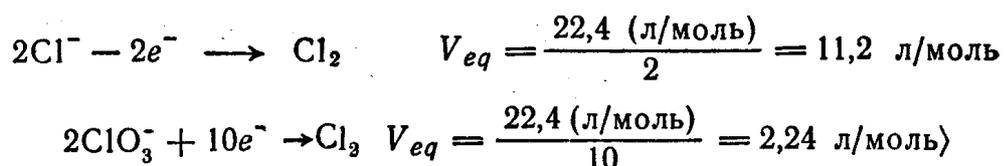
В расчетах, основанных на законе эквивалентов, для газообразных веществ (реагентов, продуктов) вместо эквивалентной массы удобнее применять *эквивалентный объем*, который представляет собой отношение объема V порции данного газа к эквивалентному количеству вещества n_{eq} в этой порции:

$$V_{eq} = \frac{V}{n_{eq}} = \frac{V}{zn} = \frac{V_m}{z} \quad (\rho, T = \text{const})$$

Единица эквивалентного объема совпадает с единицей молярного объема.

Значение эквивалентного объема газа является константой данного газа только в конкретной реакции, так как зависит от фактора эквивалентности f_{eq} .

Примеры. Значения эквивалентного объема Cl_2 , соответствующего молярному объему того же газа при нормальных условиях, в двух различных переходах равны:



Состояние идеального газа

Частицы (атомы, молекулы) реально существующих газов обладают собственными размерами, занимают некоторый объем пространства и не вполне независимы друг от друга. Силы физического взаимодействия между частицами газа затрудняют их движение и уменьшают их подвижность. По этим причинам газовые законы и следствия из них достаточно строго соблюдаются только для разреженных реальных газов, для которых расстояние между частицами значительно превышает собственный размер частиц газа, а взаимодействие между частицами сведено к минимуму. При обычном (атмосферном) давлении газовые законы становятся приближенными, а при высоком давлении не выполняются совсем.

В связи с этим в науке выработано понятие о *состоянии идеального газа*, при котором частицы газа рассматриваются как геометрические точки с нулевыми размерами и не взаимодействующие друг с другом. Таким образом, идеальный газ – это абстракция, а реальный газ приближается к модели идеального газа тем в большей степени, чем больше различаются температура равновесной конденсации этого газа и температура, при которой этот газ находится.

При комнатной температуре и атмосферном давлении к идеальному состоянию приближаются такие газы, как H_2 , N_2 и O_2 , температуры равновесной конденсации которых равны (округленно) 20, 77 и 90 К (или -252 , -196 и $-183^\circ C$). Аммиак NH_3 и диоксид серы SO_2 (температура конденсации 240 и 263 К, или -33 и $-10^\circ C$) далеки от состояния идеального газа, однако при $500^\circ C$ и выше поведение этих газов уже подчиняется (хотя и приближенно) уравнению состояния идеального газа.

Уравнение состояния идеального газа

Значение молярного объема газа, равное 22,4 л/моль, относится к нормальным физическим условиям, под которыми понимаются давление, равное $1,01325 \cdot 10^5$ Па, или 1 атм, и термодинамическая температура, равная 273,15 К (или температура по Цельсию, равная $0^\circ C$).

Между значениями термодинамической температуры T , выраженной в Кельвинах (обозначение K), и температуры Цельсия, выраженной в градусах Цельсия (обозначение $^\circ C$) существует простая зависимость:

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15.$$

В практических расчетах разность $(T - t)$ можно считать равной 273 (округленно). Сравнение температурных шкал показано на рис. 1.2.

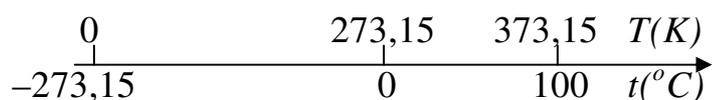


Рис. 1.2. Термодинамическая $T(K)$ и практическая $t(^{\circ}C)$ шкалы температур

В химических реакциях указанные выше «нормальные» условия практически не реализуются. Поэтому, прежде чем проводить какие-либо расчеты или сопоставления, измеренные при некоторых других условиях, объемы газов необходимо пересчитывать применительно к нормальным условиям.

Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться *уравнением объединенного газового закона*, выведенным французским физиком Клапейроном и носящим его имя:

$$pV/T = \text{const} \quad \text{или} \quad pV/T = p_0V_0/T_0,$$

где p , V и T – параметры некоторого состояния идеального газа; p_0 , V_0 и T_0 – параметры, отвечающие нормальным условиям.

Из последнего уравнения можно рассчитать значение V_0 (объем газа при н. у.), если измерен объем V газа при некоторых других условиях:

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T}$$

Также легко пересчитать значение V_0 на условия эксперимента:

$$V = \frac{p_0V_0T}{pT_0}$$

Примеры: 1. При 20°C и 100 кПа объем некоторого газа равен 100 см³, следовательно, при нормальных условиях он составит:

$$V_0 = \frac{100 \text{ (кПа)} \cdot 100 \text{ (см}^3\text{)} \cdot 273 \text{ (К)}}{(20 + 273) \text{ (К)} \cdot 101,325 \text{ (кПа)}} = 91,96 \text{ см}^3 \approx 92 \text{ см}^3 \text{ (92 мл)}$$

2. При нормальных условиях объем некоторого газа равен 100 см³, следовательно, при 20°C и 100 кПа он составит:

$$\begin{aligned} & \frac{101,325 \text{ (кПа)} \cdot 100 \text{ (см}^3\text{)} \cdot (20 + 273) \text{ (К)}}{100 \text{ (кПа)} \cdot 273 \text{ (К)}} = \\ & = 108,75 \text{ см}^3 \approx 109 \text{ см}^3 \text{ (109 мл)} \end{aligned}$$

Соотношение pV/T является постоянной величиной при любых заданных значениях p и T для любого измеренного объема идеального газа, следовательно, оно постоянно и для молярного объема идеального газа при нормальных условиях:

$$R = \frac{p_0V_m}{T_0} = \frac{101,325 \text{ (кПа)} \cdot 22,41383 \text{ (л/моль)}}{273,15 \text{ (К)}} = 8,31441 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Поскольку произведение объема на давление есть энергия $W=pV$, то и произведение единиц объема (м³) и давления (Па) есть единица энергии – джоуль в СИ (обозначение Дж). Следовательно, значение постоянной R в системе СИ составит:

$$R = 8,31441 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \approx 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

При выражении давления внесистемной единицей – физической атмосферой (атм) и объема – литром значение R составит:

$$R = \frac{1 \text{ (атм)} \cdot 22,41383 \text{ (л/моль)}}{273,15 \text{ (К)}} = 0,082057 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Таким образом, для 1 моль идеального газа и, следовательно, всех реальных газов, по свойствам приближающихся к идеальной модели, при нормальных условиях значение R одно и то же. Физико-химическая константа R называется *универсальной газовой постоянной*.

Соотношение между параметрами идеального газа (давлением p , объемом V , количеством вещества n и термодинамической температурой T) описывается *уравнением Клапейрона – Менделеева*:

$$pV = nRT.$$

Это уравнение устанавливает связь между давлением, объемом и температурой любой порции газа со свойствами идеальной модели, поэтому называется *уравнением состояния идеального газа*.

Уравнение состояния идеального газа позволяет проводить расчеты параметров реальных газов при физических условиях, приближающихся к нормальным условиям.

Пример. Требуется рассчитать объем 10 кг O_2 при давлении 15 МПа и температуре 20°C. В соответствии с уравнением Клапейрона – Менделеева объем кислорода составит:

$$V = \frac{mRT}{Mp} = \frac{10000 \text{ (г)} \cdot 8,314 \text{ [кПа} \cdot \text{л/(моль} \cdot \text{К)]} \cdot (273 + 20) \text{ (К)}}{32,00 \text{ (г/моль)} \cdot 15 \text{ 000 (кПа)}} = 50,75 \text{ л} \approx 51 \text{ л.}$$

Стехиометрические расчеты по уравнениям реакций

На основе закона сохранения массы и закона постоянства состава для необратимой (полностью протекающей) реакции можно рассчитать по известному значению массы одного из веществ (реагента или продукта) значения массы всех остальных веществ, участвующих в реакции. Уравнение реакции должно быть точно известно. Такие расчеты являются предметом раздела химии, называемого *стехиометрией*.

Стехиометрические расчеты по уравнениям реакций основаны на соотношении:

$$m_A/m_B = n_A M_A / n_B M_B$$

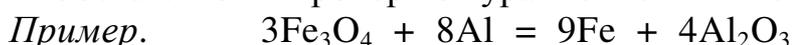
где А – формула вещества в реакции, значение массы m_A которого известно; В – формула любого другого вещества (реагента, продукта) в реакции, значение массы m_B которого необходимо найти; n_A и n_B – количества веществ, численно равные стехиометрическим коэффициентам при формулах соответствующих веществ в уравнении реакции.

Искомую величину m_B рассчитывают по уравнению:

$$m_B = m_A n_B M_B / n_A M_A.$$

Решение типовой задачи по нахождению массы одного из реагентов (или продуктов) включает следующие последовательные этапы.

1. Составляют и проверяют уравнение химической реакции.



Вещество с брутто-формулой Fe_3O_4 отвечает составу $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_x\text{O}_y$, т. е. является оксидом дижелеза (III) –железа (II). Указанная реакция является примером алюмотермических процессов.

2. По условию задачи устанавливают, масса какого вещества задана и массу каких веществ требуется определить. В приведенном примере необходимо определить массу реагентов (Fe_3O_4 и Al), если известна масса одного из продуктов – железа (500 г).

3. Рассчитывают значения молярной массы веществ, участвующих в реакции.

$$M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 231,54 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ г/моль}$$

4. Устанавливают значения стехиометрических количеств тех же веществ.

$$n_{\text{Al}} = 8 \text{ моль}, \quad n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3 \text{ моль}, \quad n_{\text{Fe}} = 9 \text{ моль}$$

5. Записывают расчетные формулы, подставляют значения известных величин и находят значения искомых величин:

$$m_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Fe}} n_{\text{Al}} M_{\text{Al}}}{n_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}} = \frac{500 \text{ (г)} \cdot 8 \text{ (моль)} \cdot 26,98 \text{ (г/моль)}}{9 \text{ (моль)} \cdot 55,85 \text{ (г/моль)}} = 214,7 \text{ г}$$

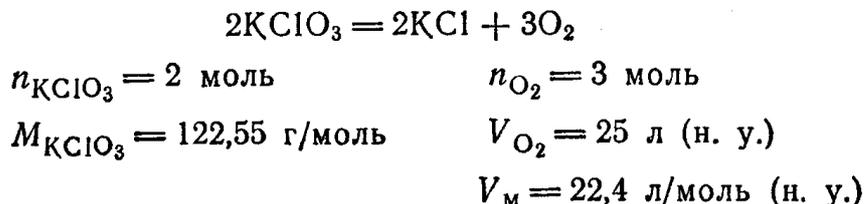
$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Fe}} n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{n_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}} = \frac{500 \text{ (г)} \cdot 3 \text{ (моль)} \cdot 231,54 \text{ (г/моль)}}{9 \text{ (моль)} \cdot 55,85 \text{ (г/моль)}} = 691,0 \text{ г}$$

6. Формулируют ответ задачи. В данном примере для получения 500 г железа в соответствии со стехиометрией данной реакции необходимо взять 214,7 г Al и 691,0 г Fe_3O_4 .

Если участниками реакции являются газы, то для упрощения стехиометрических расчетов (при заданном или искомом значении объема

газа) используют значение молярного объема газа V вместо его молярной массы.

Пример. Требуется определить массу хлората калия, при термическом разложении которого собрано 25 л (н. у.) кислорода. Записывают уравнение реакции и значения исходных величин:



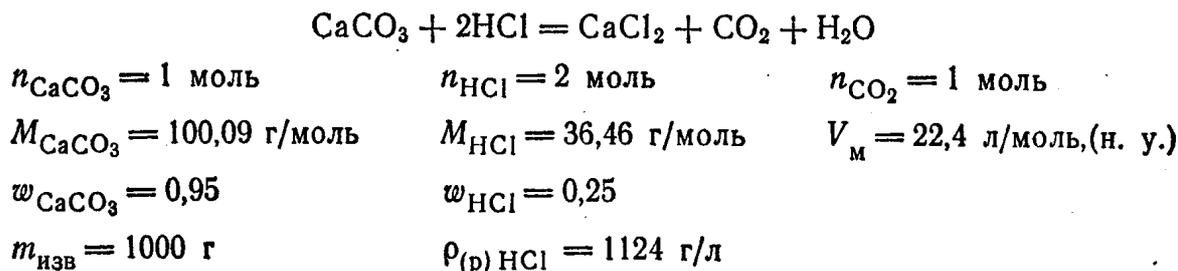
Рассчитывают массу хлората калия:

$$m_{\text{KClO}_3} = \frac{V_{\text{O}_2} n_{\text{KClO}_3} M_{\text{KClO}_3}}{n_{\text{O}_2} V_M} = \frac{25 \text{ (л)} \cdot 2 \text{ (моль)} \cdot 122,55 \text{ (г/моль)}}{3 \text{ (моль)} \cdot 22,4 \text{ (л/моль)}} = 91,2 \text{ г}$$

Таким образом, в соответствии со стехиометрией данной реакции для получения 25 л O_2 необходимо взять 91,2 г KClO_3 .

Во многих стехиометрических расчетах приходится использовать данные по составу растворов.

Пример. При взаимодействии 1 кг известняка, содержащего 95% карбоната кальция, с 25%-ной хлороводородной кислотой, образуется диоксид углерода. Требуется рассчитать объем полученного газа (для н. у.) и объем использованной кислоты, если ее плотность при 20°C равна 1124 г/л. Записывают уравнение реакции и значения исходных величин:



Рассчитывают объем диоксида углерода и объем кислоты:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} n_{\text{CO}_2} V_M}{n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,95 \cdot 1000 \text{ (г)} \cdot 1 \text{ (моль)} \cdot 22,4 \text{ (л/моль)}}{1 \text{ (моль)} \cdot 100,09 \text{ (г/моль)}} = 212,6 \text{ л}$$

$$V_{(\text{р}) \text{HCl}} = \frac{m_{\text{рHCl}}}{\rho_{(\text{р}) \text{HCl}}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{w_{\text{HCl}} \rho_{(\text{р}) \text{HCl}}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} n_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}}{n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaCO}_3} w_{\text{HCl}} \rho_{(\text{р}) \text{HCl}}} =$$

$$= \frac{0,95 \cdot 1000 \text{ (г)} \cdot 2 \text{ (моль)} \cdot 36,46 \text{ (г/моль)}}{1 \text{ (моль)} \cdot 100,09 \text{ (г/моль)} \cdot 0,25 \cdot 1124 \text{ (г/л)}} = 2,46 \text{ л}$$

Таким образом, в соответствии со стехиометрией реакции получено (при н. у.) 212,6 л CO_2 и затрачено 2,46 л 25%-ной хлороводородной кислоты.

В последней задаче можно рассчитать также объем выделившегося CO_2 при других, например комнатных, условиях. Для пересчета объема при нормальных условиях на значение объема при заданных условиях используют уравнение объединенного газового закона.

Глава 2

СТРОЕНИЕ АТОМА

Развитие представлений о сложном строении атома

Первые данные о сложном строении атома были получены при изучении процессов прохождения электрического тока через жидкости и газы. Опыты выдающегося английского ученого М. Фарадея в 30-х гг. XIX в. навели на мысль о том, что *электричество существует в виде отдельных единичных зарядов*.

Величины этих единичных зарядов электричества были определены в более поздних экспериментах по пропусканию электрического тока через газы (опыты с так называемыми катодными лучами). Было установлено, что катодные лучи – это поток отрицательно заряженных частиц, которые получили название *электронов*.

Прямым доказательством сложности строения атома было открытие *самопроизвольного распада атомов некоторых элементов*, названное радиоактивностью (А. Беккерель, 1896). Последовавшее за этим установление природы α -, β - и γ -лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899 – 1903), открытие ядер атомов (Э. Резерфорд, 1909 – 1911), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909) позволили Э. Резерфорду в 1911 г. предложить одну из первых моделей строения атома, получившей название *планетарной*.

Модель Резерфорда. Суть планетарной модели можно свести к следующим утверждениям:

1. В центре атома находится положительно заряженное *ядро*, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна $1 / 1823$ а.е.м.).

3. Вокруг ядра вращаются *электроны*. Их число равно положительному заряду ядра.

Эта модель оказалась очень наглядной и полезной для объяснения многих экспериментальных данных, но она сразу обнаружила и свои недостатки. В частности, электрон, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на него

действует центростремительная сила), должен *был бы*, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к тому, что электрон должен был бы двигаться вокруг ядра по спирали и в конце концов упасть на него. Доказательств того, что атомы непрерывно исчезают, не было, *отсюда следовало, что модель Резерфорда в чем-то ошибочна.*

Теория Бора. В 1913 г. датский физик Н. Бор предложил свою теорию строения атома. При этом Бор не отрицал полностью предыдущие представления о строении атома: как и Резерфорд, он считал, что электроны двигаются вокруг ядра подобно планетам, вращающимся вокруг Солнца. Однако к этому времени Дж. Франк и Г. Герц (1912) доказали *дискретность* энергии электрона в атоме и это позволило Бору положить в основу новой теории два необычных предположения (постулата):

1. ***Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам.***

Радиус орбиты r и скорость электрона v связаны квантовым соотношением Бора

$$mvr = n \hbar, \quad (2.1)$$

где m – масса электрона, n – номер орбиты, \hbar – постоянная Планка ($\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

2. ***При движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.***

Таким образом, Бор предположил, что *электрон в атоме не подчиняется законам классической физики.* Согласно Бору, излучение или поглощение энергии определяется переходом из одного состояния, например с энергией E_1 в другое – с энергией E_2 , что соответствует переходу электрона с одной стационарной орбиты на другую. При таком переходе излучается или поглощается энергия ΔE , величина которой определяется соотношением

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \nu, \quad (2.2)$$

где ν – частота излучения, $h = 2\pi \hbar = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Бор, используя уравнение (2.2), рассчитал частоты линий спектра атома *водорода*, которые очень хорошо согласовывались с экспериментальными значениями, но было обнаружено также и то, что для других атомов эта теория не давала удовлетворительных результатов.

Квантовая модель строения атома. В последующие годы некоторые положения теории Бора были переосмыслены и дополнены. Наиболее существенным нововведением явилось понятие об *электронном облаке*, которое пришло на смену понятию об электроне только как частице. Теорию Бора сменила квантовая теория, которая учитывает *волновые свойства электрона* и других *элементарных частиц* (табл. 2.1).

В основе **современной теории строения** атома лежат следующие

основные положения:

1. *Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.* Он может вести себя и как *частица*, и как *волна*: подобно частице, электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время движущийся электрон проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции. Длина волны электрона λ и его скорость v связаны соотношением де Бройля

$$\lambda = h / mv, \quad (2.3)$$

где m – масса электрона.

Т а б л и ц а 2.1

Свойства элементарных частиц, образующих атом

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	условных ед.	г	а.е.м.
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,10 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

2. *Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость.* Чем точнее мы измеряем скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Математическим выражением принципа неопределенности Гейзенберга служит соотношение

$$\Delta x m \Delta v > h / 2, \quad (2.4)$$

где Δx – неопределенность положения координаты; Δv – погрешность измерения скорости.

3. *Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой части околядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова.*

Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называют *орбиталью*.

4. *Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (общее название – нуклоны).* Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует его *массовому числу*.

Последнее положение было сформулировано после того, как в 1920 г. Э. Резерфорд открыл протон, а в 1932 г. Дж. Чедвик – нейтрон (табл. 2.1).

Различные виды атомов имеют общее название – *нуклиды*. Нуклиды

достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров: A – массовое число, Z – заряд ядра, равный числу протонов, и N – число нейтронов в ядре. Эти параметры связаны между собой соотношениями:

$$Z = A - N; \quad N = A - Z; \quad A = Z + N. \quad (2.5)$$

Нуклиды с одинаковым Z , но различными A и N называют *изотопами*.

Сформулированные выше положения составляют суть новой теории описания движения микрочастиц – *квантовой механики*. Наибольший вклад в развитие этой теории внесли француз Л. де Бройль, немец В. Гейзенберг, австриец Э. Шредингер, англичанин П. Дирак. Впоследствии каждый из этих ученых был удостоен Нобелевской премии.

Квантовая механика имеет сложный математический аппарат, поэтому сейчас важны лишь те *следствия* теории для химии, которые помогут разобраться в вопросах строения атома и молекулы. С этой точки зрения, наиболее важным следствием из квантовой механики является то, что *вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается квантовыми числами*: главным n , побочным l , магнитным m_l , спиновым s и проекцией спина m_s . Что же представляют собой квантовые числа?

Квантовые числа электронов

Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали и его удаленность от ядра (номер «орбиты»). Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Побочное квантовое число l . В пределах определенных уровней энергии электроны могут отличаться своими энергетическими подуровнями. Существование различий в энергетическом состоянии электронов, принадлежащих к различным подуровням данного энергетического уровня, отражается *побочным* (иногда его называют *орбитальным*) квантовым числом l . Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, \dots, n - 1$).

Для удобства числовые значения l принято обозначать следующими буквенными символами:

Значение l	0	1	2	3
Буквенное обозначение	s	p	d	f

В этом случае говорят о s -, p -, d -, f -состояниях электронов, или о s -, p -, d -, f -орбиталях. Таким образом, орбиталь – это совокупность положений электрона в атоме элемента, т.е. область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона.

Побочное (орбитальное) квантовое число l характеризует различное энергетическое состояние электронов на данном уровне, опреде-

ляет форму электронного облака, а также *орбитальный момент* p – момент импульса электрона при его вращении вокруг ядра (отсюда второе название этого квантового числа – *орбитальное*):

$$p = p\sqrt{l(l+1)}, \quad (2.6)$$

Таким образом, форма электронного облака зависит от значения побочного квантового числа l . Так, если $l = 0$ (s -орбиталь), то электронное облако имеет шаровидную форму (сферическую симметрию) и не обладает направленностью в пространстве (рис. 2.1).

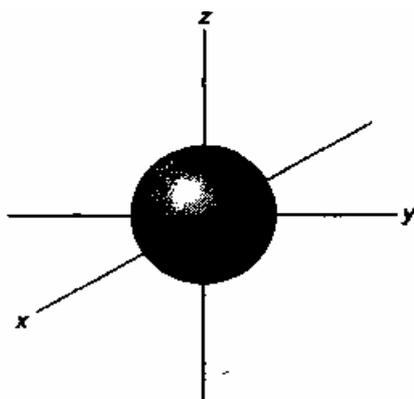


Рис. 2.1. Форма электронного облака s -орбитали

При $l = 1$ (p -орбиталь) электронное облако имеет форму *гантели*, т. е. форму тела вращения в виде «восьмерки» (рис. 2.2 – 2.4). Такой способ изображения, хотя он и приближенный, отражает тот факт, что пребывание электрона вблизи ядра маловероятно (ядро – точка касания двух лепестков). С учетом такого приближения взаимное расположение трех p -атомных орбиталей одного энергетического уровня показано на рис. 2.3.

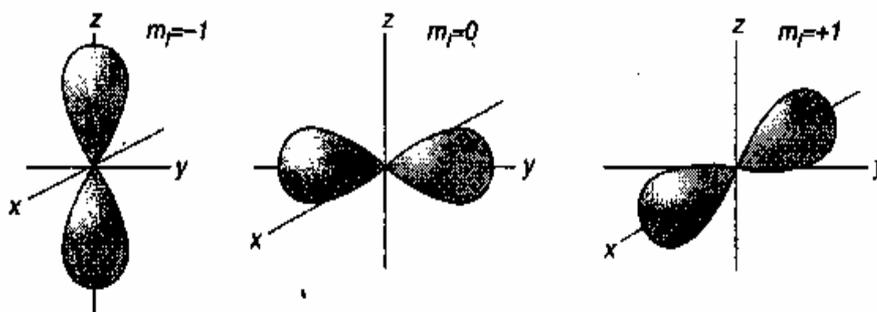


Рис. 2.2. Формы электронных облаков p -орбиталей

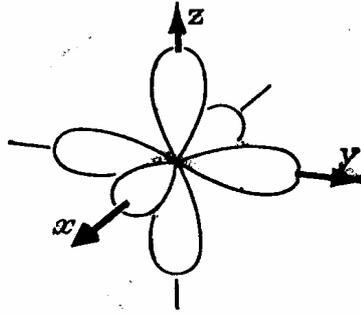


Рис. 2.3. Пространственное расположение трехатомных p -орбиталей одного энергетического уровня в декартовой системе координат x, y, z

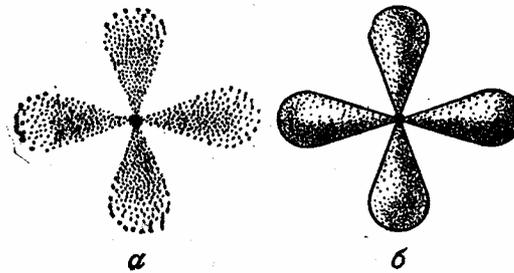


Рис. 2.4. Упрощенное изображение одной из форм ($a, б$) атомной орбитали

Формы электронных облаков d -, f - и др. орбиталей намного сложнее. Так, например, упрощенное изображение одной из форм атомной d -орбитали показано на рис. 2.4. Формы электронных облаков f -орбиталей и далее ввиду их сложности обычно не рассматриваются.

Магнитное квантовое число m_l . Движение электрического заряда (электрона) в пределах орбитали вызывает возникновение магнитного поля. Состояние электрона, обусловленное орбитальным *магнитным моментом* электрона, характеризуется третьим квантовым числом – *магнитным m_l* . Это квантовое число характеризует *ориентацию орбитали в пространстве*, выражая проекцию орбитального момента количества движения на направление магнитного поля.

Соответственно ориентации орбитали относительно направления вектора напряженности внешнего магнитного поля, магнитное квантовое число m_l может принимать значения любых целых чисел, как положительных, так и отрицательных, от $-l$ до $+l$, включая 0, т. е. всего $(2l+1)$ значений. Например, при $l = 0, m_l = 0$; при $l = 1, m_l = -1, 0, +1$; при $l = 3$, магнитное квантовое число может иметь семь ($2l + 1 = 7$) значений: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Таким образом, m_l характеризует *величину проекции вектора орбитального момента количества движения на выделенное направление*. Например, p -орбиталь («гантель») в магнитном поле может ориентироваться в пространстве в трех различных положениях, так как в случае $l = 1$ магнитное квантовое число может иметь три значения: $-1, 0, +1$. Поэтому электронные облака вытянуты по осям x, y и z , причем ось каждого из них перпендикулярна двум другим (см. рис. 2.2, 2.3).

Спиновое квантовое число s . Для полного объяснения всех свойств атома в 1925 г. была выдвинута гипотеза о наличии у электрона так называемого *спина* (сначала в самом простом приближении – для наглядности – считалось, что это явление аналогично вращению Земли вокруг своей оси при движении ее по орбите вокруг Солнца, что иллюстрируется на рис. 2.5).

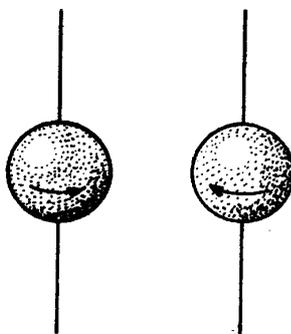


Рис. 2.5. Возможные направления вращения электрона

На самом деле, *спин – это чисто квантовое свойство электрона, не имеющее классических аналогов*. Строго говоря, *спин – это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве*. Для всех электронов абсолютное значение спина всегда равно $s = 1/2$.

Проекция спина на ось z (магнитное спиновое число m_s) может иметь лишь два значения: $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$. Обычно электроны, имеющие значение $s = +1/2$, принято обозначать стрелкой \uparrow , а электроны, имеющие значение $s = -1/2$, стрелкой \downarrow . Тогда два электрона с параллельными спинами будут обозначены как $\uparrow\uparrow$ или $\downarrow\downarrow$, а два электрона с антипараллельными спинами как $\uparrow\downarrow$.

Поскольку спин электрона s является величиной постоянной, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и оперируют *четырьмя квантовыми числами*.

Распределение электронов в атомах

Так как при химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения, то химические свойства атомов зависят, прежде всего, от строения электронных оболочек атомов.

Поэтому мы подробнее остановимся на распределении электронов в атоме и главным образом тех из них, которые обуславливают химические свойства атомов (так называемые валентные электроны), а, следовательно, и периодичность в свойствах атомов и их соединений.

Мы уже знаем, что состояние электронов можно описать набором четырех квантовых чисел, но для объяснения строения электронных оболочек атомов нужно знать еще три следующих основных положения: 1) *принцип Паули*, 2) *принцип наименьшей энергии* и 3) *правило Гунда*.

Принцип Паули. В 1925 г. швейцарский физик В. Паули установил правило, названное впоследствии принципом Паули (или запретом Паули):

в атоме не может быть двух электронов, у которых одинаковы все четыре квантовых числа.

Хотя бы одно из квантовых чисел n , l , m_l или m_s , должно обязательно отличаться. Так, электроны с одинаковыми квантовыми числами n , l и m_l должны обязательно различаться спинами. Поэтому в атоме могут быть *лишь два* электрона с одинаковыми n , l и m_l : один с $m_s = -1/2$, другой с $m_s = +1/2$. Напротив, если спины двух электронов одинаковы, должно отличаться одно из квантовых чисел: n , l или m_l .

Зная принцип Паули, посмотрим теперь, сколько же электронов в атоме может находиться на определенной «орбите» с главным квантовым числом n . Первой «орбите» соответствует $n = 1$, тогда $l = 0$, $m_l = 0$ и m_s может иметь произвольное значение: $+1/2$ или $-1/2$. Исходя из принципа Паули, можно видеть, что при $n = 1$, таких электронов может быть только два.

В общем случае, при любом заданном значении n электроны прежде всего отличаются побочным квантовым числом l , принимающим значения от 0 до $n - 1$. При заданных n и l может быть $(2l+1)$ электронов с разными значениями магнитного квантового числа m_l . Это число должно быть удвоено, так как заданным значениям n , l и m_l соответствуют два разных значения проекции спина m_s .

Следовательно, максимальное число электронов с одинаковым квантовым числом n выражается суммой

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2(1+3+5+\dots) = 2n^2. \quad (2.7)$$

Отсюда ясно, почему на первом энергетическом уровне может быть не больше двух электронов, на втором – 8, на третьем – 18 и т. д.

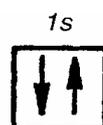
Рассмотрим, например, атом водорода ${}_1\text{H}$. В атоме водорода ${}_1\text{H}$ имеется один электрон. Спин этого электрона может быть направлен произвольно (т. е. $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$) и электрон находится в s -состоянии на первом энергетическом уровне с $n = 1$ (напомним еще раз, что первый энергетический уровень состоит из одного подуровня – $1s$, второй энергетический уровень – из двух подуровней – $2s$ и $2p$, третий – из трех подуровней – $3s$, $3p$, $3d$ и т. д.).

Подуровень, в свою очередь, делится на *квантовые ячейки* (энергетические состояния, определяемые числом возможных значений m_l т.е. $2l + 1$). Ячейку принято графически изображать прямоугольником, направление спина электрона – стрелками.

Поэтому состояние электрона в атоме водорода ${}_1\text{H}$ можно представить как $1s^1$, или, что то же самое,



В атоме гелия ${}_2\text{He}$ квантовые числа $n = 1$, $l = 0$ и $m_l = 0$ одинаковы для обоих его электронов, а квантовое число m_s отличается. Проекции спина электронов гелия могут быть $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. Строение электронной оболочки атома гелия ${}_2\text{He}$ можно представить как $1s^2$ или, что то же самое



Изобразим строение электронных оболочек пяти атомов элементов второго периода периодической таблицы Менделеева:

		1s	2s	2p		
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	↓↑	↓↑	↑	↑	
${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	↓↑	↓↑	↑	↑	↑
${}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	↓↑	↓↑	↑↓	↑	↑
${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	↓↑	↓↑	↑↓	↑↓	↑
${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	↓↑	↓↑	↑↓	↑↓	↑↓

Рассмотрим теперь электронную конфигурацию первого атома четвертого периода калия ${}_{19}\text{K}$. Первые 18 электронов заполняют следующие орбитали: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Казалось бы, что девятнадцатый электрон атома калия должен попасть на подуровень $3d$, которому соответствуют $n=3$ и $l=2$. Однако на самом деле валентный электрон атома калия располагается на орбитали $4s$. Дальнейшее заполнение оболочек после 18-го элемента происходит не в такой последовательности, как в двух первых периодах. Электроны в атомах располагаются в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда, но так, чтобы их энергия была наименьшей.

Принцип наименьшей энергии (наибольший вклад в разработку этого принципа внес отечественный ученый В. М. Клечковский) – **в атоме каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной** (что отвечает наибольшей его связи с ядром).

Энергия электрона в основном определяется главным квантовым числом n и побочным квантовым числом l , поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел n и l является наименьшей. Например, энергия электрона на подуровне $4s$ меньше, чем на подуровне $3d$, так как в первом случае $n+l=4+0=4$, а во втором $n+l=3+2=5$; на подуровне $5s$ ($n+l=5+0=5$) энергия меньше, чем на $4d$ ($n+l=4+2=6$); на $5p$ ($n+l=5+1=6$) энергия меньше, чем на $4f$ ($n+l=4+3=7$), и т. д.

Именно В. М. Клечковский впервые в 1961 г. сформулировал общее положение, гласящее, **что электрон занимает в основном состоянии уровень не с минимальным возможным значением n , а с наименьшим значением суммы $n+l$** .

В том случае, когда для двух подуровней суммы значений n и l равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n . Например, на подуровнях $3d$, $4p$, $5s$ сумма значений n и l равна 5. В этом случае происходит сначала заполнение подуровней с меньшими значениями n , т. е. $3d$, $4p$, $5s$ и т. д. В Периодической системе элементов Менделеева последовательность заполнения электронами уровней и подуровней так, как это представлено на рис. 2.6.

Следовательно, согласно принципу наименьшей энергии во многих случаях электрону энергетически выгоднее занять подуровень «вышележащего» уровня, хотя подуровень «нижележащего уровня» не заполнен:

	1s	2s	2p			3s	3p			3d			4s
${}_{19}\text{K}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑				↑
${}_{20}\text{Ca}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑				↓↑
${}_{21}\text{Sc}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑			↓↑
${}_{22}\text{Ti}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑		↓↑
${}_{23}\text{V}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↓↑

Именно поэтому в четвертом периоде сначала заполняется подуровень $4s$ и лишь после этого подуровень $3d$.

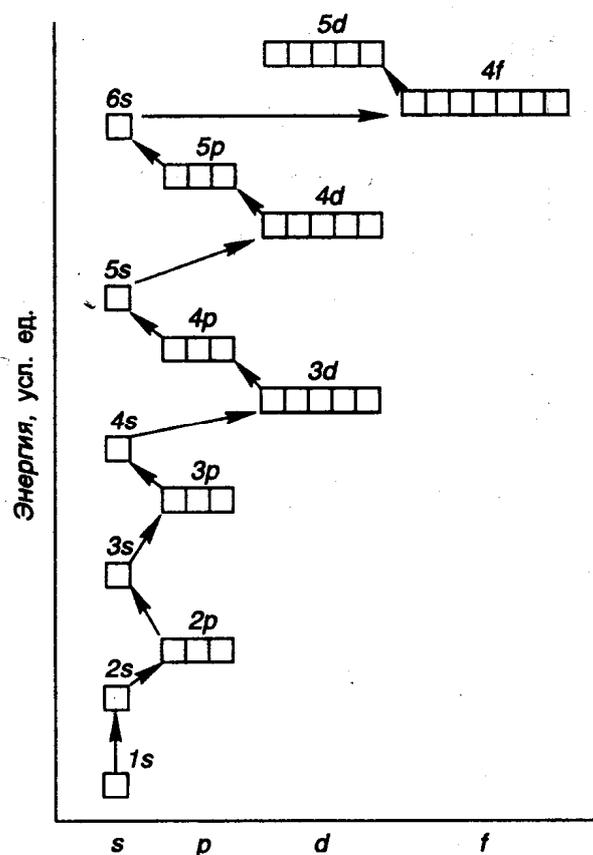


Рис. 2.6. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

Мы рассмотрели электронные оболочки атомов многих элементов четырех первых периодов. Теперь вы в состоянии сами расписать электронную конфигурацию атома любого элемента Периодической системы.

В заключение необходимо подчеркнуть, что *принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов*. В *возбужденных* состояниях электроны могут находиться на любых орбиталях атомов, если при этом не нарушается принцип Паули.

Радиоактивные превращения

Рассмотрев электронную структуру атома, приведем также некоторые сведения о строении и свойствах атомного ядра. Наряду с химическими реакциями, в которых принимают участие электроны, существуют *ядерные реакции*, в которых изменению подвергаются ядра атомов.

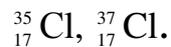
Ранее уже говорилось о том, что в состав ядер атомов входят протоны и нейтроны. В настоящее время установлено, что строение ядра атома много сложнее, однако для простоты понимания этого раздела будем счи-

тать, что ядро атома состоит из протонов и нейтронов.

Выше было приведено также и понятие изотопов, которые имеют одинаковое число протонов и, следовательно, обладают одним и тем же атомным номером Z (число протонов в ядре).

Согласно современным представлениям *химическим элементом называют вид атомов, характеризующихся одним и тем же зарядом ядра.*

Протон обладает единичной массой и зарядом $+1$ (за единицу электрического заряда принимается заряд электрона). Масса нейтрона также равна единице, заряд -0 (см. табл. 2.1). Обозначение изотопа включает в себя массовое число, т.е. атомную массу (равную сумме протонов и нейтронов, которую часто называют *нуклоном*) и порядковый номер (равный числу протонов в ядре). Атомная масса изотопа обычно записывается *сверху слева* от символа элемента, порядковый номер – *снизу слева*, например:



Эта форма записи распространяется и на элементарные частицы: β – лучи, представляющие собой электроны, имеют ничтожно малое массовое число и им приписывают массовое число, равное 0. Поэтому β – частицы обозначаются символом ${}_{-1}^0\beta$. Элементарные α – частицы (положительные двухзарядные ионы гелия) обозначают символом ${}_{2}^4\text{He}$, а нейтрон и протон – соответственно ${}_{0}^1n$ и ${}_{1}^1p$.

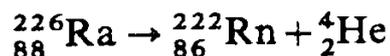
Устойчивые и неустойчивые изотопы. Все изотопы подразделяются на стабильные и радиоактивные. Стабильные изотопы не подвергаются радиоактивному распаду, поэтому они и сохраняются в природных условиях.

Примерами стабильных изотопов являются ${}^{16}\text{O}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{19}\text{F}$. Большинство природных элементов состоит из смеси двух или большего числа стабильных изотопов. Из всех элементов наибольшее число стабильных изотопов имеет олово (10 изотопов). В редких случаях, например у алюминия или фосфора, в природе встречается только один стабильный изотоп, а остальные изотопы неустойчивы.

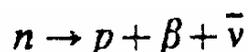
Радиоактивные изотопы подразделяются, в свою очередь, на **естественные и искусственные** – и те и другие самопроизвольно распадаются, испуская при этом α – или β – частицы до тех пор, пока не образуется стабильный изотоп. Химические свойства всех изотопов в основном одинаковы, поскольку определяются главным образом зарядом ядра, а не его массой.

Естественная радиоактивность. Существуют три основных вида самопроизвольных ядерных превращений.

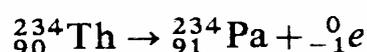
1. α – *Распад.* Ядро испускает α – частицу, которая представляет собой ядро атома гелия ${}^4\text{He}$ и состоит из двух протонов и двух нейтронов. При α – распаде массовое число изотопа уменьшается на 4, а заряд ядра – на 2, например:



2. β -Распад. В неустойчивом ядре нейтрон превращается в протон, при этом ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино:



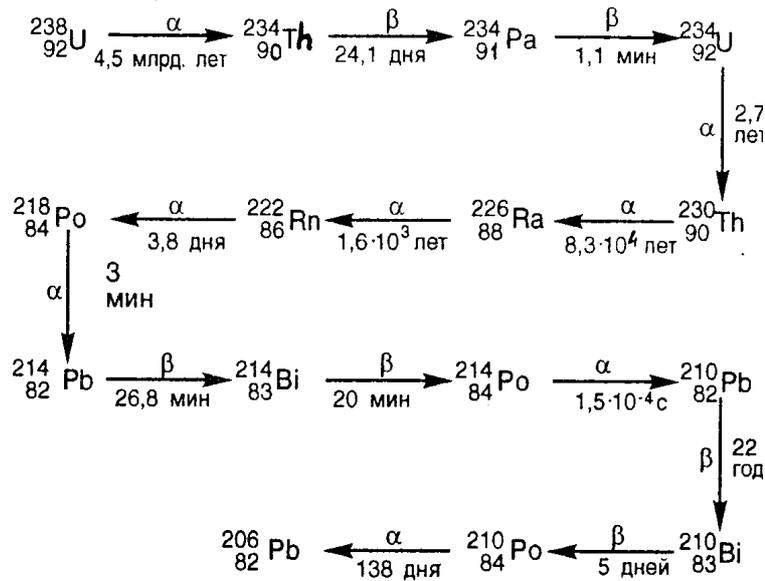
При β -распаде массовое число не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1, например:



3. γ -Распад. Возбужденное ядро испускает γ -излучение с очень малой длиной волны, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число, и заряд ядра остаются неизменными.

Скорости распада радиоактивных изотопов сильно отличаются от одного изотопа к другому и не зависят от внешних условий, таких, например, как температура (в этом состоит важное отличие ядерных реакций от обычных химических превращений). Каждый радиоактивный изотоп характеризуется периодом полураспада $\tau_{1/2}$, т. е. временем, за которое самопроизвольно распадается половина атомов исходного вещества. Так, для урана ${}^{238}\text{U}$ период полураспада $\tau_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет. Именно поэтому активность урана в течение нескольких лет заметно не меняется. Для радия ${}^{226}\text{Ra}$ период полураспада $\tau_{1/2} = 1600$ лет, поэтому и активность радия больше, чем урана. Ясно, что чем меньше период полураспада, тем быстрее протекает радиоактивный распад. Для разных элементов период полураспада может изменяться от миллионных долей секунды до тысяч лет.

На примере естественного распада урана ${}^{238}\text{U}$ покажем превращения, которые через промежуточные радиоактивные изотопы приводят к устойчивому изотопу – свинцу ${}^{206}\text{Pb}$. Приведенная ниже схема хорошо иллюстрирует периоды полураспада $\tau_{1/2}$ для различных элементов (периоды полураспада даны внизу под стрелкой, частицы, испускаемые радиоактивными элементами, над стрелкой).



Математическое уравнение, описывающее закон радиоактивного распада, связывает значение массы $m(t)$ радиоактивного изотопа в момент времени t с начальной массой m_0 :

$$m(t) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau_{1/2}}. \quad (2.8)$$

Это – показательная функция, которая должна в общем случае решаться логарифмированием.

Лишь после того как были детально исследованы различные изотопы, удалось разобраться в последовательности естественных радиоактивных превращений. Эти превращения подчиняются следующим правилам (закон смещения Содди – Фаянса).

Если атом распадается с испусканием α -частицы, то порядковый номер образовавшегося элемента уменьшается на две единицы по сравнению с первоначальным элементом; масса атома понижается на 4. В результате α -распада образуется элемент, с порядковым номером смещенным на две клетки к началу Периодической системы.

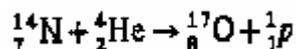
Если атом распадается с испусканием β -частицы, порядковый номер образовавшегося элемента увеличивается на единицу по сравнению с первоначальным элементом; масса атома не изменяется. В результате β -распада образуется элемент, смещенный на одну клетку дальше к концу периодической системы.

γ -Излучение не вызывает изменения ни массы, ни заряда атома.

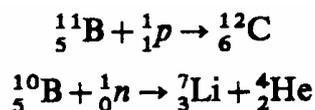
Вышеприведенная схема распада ${}^{238}_{92}\text{U}$ наглядно иллюстрирует правила смещения Содди – Фаянса.

Искусственные превращения. О возможности искусственного пре-

вращения элементов мы уже упоминали. Первая реакция такого рода была осуществлена Резерфордом бомбардировкой α -частицами атомов азота:



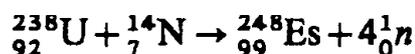
В настоящее время, чтобы осуществить искусственные превращения, чаще используют протоны или нейтроны, например:



Надо помнить, что в ядерных реакциях (и в случае естественного или искусственного превращения элементов) сумма массовых чисел (*сумма индексов слева вверху*) реагентов и продуктов всегда одинакова. То же самое относится и к зарядам ядер (*индексы слева внизу*).

В 1930 г. Э. Лоуренс создал первый в мире циклотрон (ускоритель элементарных частиц – «снарядов» для бомбардировки ядер атомов), после чего было открыто и изучено множество разнообразных ядерных реакций. В настоящее время специальная часть химии, *ядерная химия*, занимается изучением превращений элементов.

Особую важность представлял синтез неизвестных ранее элементов: технеция, франция, астата и др., а также всех трансурановых элементов (элементов, порядковый номер которых превышает 92). В настоящее время получено 20 трансурановых элементов (от $Z=93$ до $Z=112$ включительно). Большинство трансурановых элементов с атомными номерами 99 и выше были получены бомбардировкой *тяжелыми* частицами, такими, как ${}^{12}_6\text{C}$ или ${}^{14}_7\text{N}$. Например, эйнштейний ${}^{248}_{99}\text{Es}$ был получен в результате бомбардировки урана-238 ядрами ${}^{14}_7\text{N}$:



Глава 3

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон

К середине XIX в. число известных химических элементов возросло до 63, в результате чего возникла потребность их упорядочения. В 1864 г. немецкий химик Мейер опубликовал таблицу 27 элементов, расположенных по возрастанию их относительных атомных масс и сгруппировал их по валентности. Остальные известные элементы Мейер не смог включить в эту

таблицу по той причине, что для этих элементов не были установлены либо точные значения их относительных атомных масс, либо точные значения валентности.

История развития химии показала, что Мейер был на правильном пути в своих попытках классифицировать элементы. В сущности правильной была выбранная им и единственная в то время для всех химических элементов общая их характеристика (физическая величина) – масса.

В 1869 г. русский ученый Д.И. Менделеев составил таблицу, включающую большинство известных элементов, в которой элементы были сгруппированы в нескольких горизонтальных рядах так, что вертикальные столбцы включали элементы, сходные по химическим свойствам. Эта таблица, которую Менделеев назвал системой элементов, сегодня называется *Периодической системой химических элементов*. Кроме того, им был открыт и сформулирован фундаментальный закон природы – закон периодичности.

Это основной химический закон, который называется *Периодическим законом*.

Современная формулировка Периодического закона такова: **свойства элементов находятся в периодической зависимости от их порядкового номера.**

За основу классификации элементов Менделеев, как и Мейер, принял массу, но при этом Менделеев не рассматривал массу как единственную характеристику элемента. В современной формулировке Периодического закона отражается зависимость свойств элементов от порядкового номера элемента Z , т. е. от заряда ядра атомов, поскольку именно величина Z однозначно характеризует химический элемент. Не менее важным был учет Менделеевым химических свойств элементов; именно эти свойства для некоторых элементов оказались решающими при выборе места данного элемента в таблице. В наши дни открытие Менделеева блестяще подтвердилось; все новые элементы, как обнаруженные в природе, так и синтезированные искусственно, занимают свое естественное место в Периодической системе.

Строение Периодической системы

Из различных способов представления Периодической системы химических элементов, которые используются в науке, основными и наиболее распространенными являются короткопериодная форма (в нашей стране) и длиннопериодная форма (США, Европа). Они взаимно дополняют друг друга и в целом идентичны.

Периодическая система содержит семь периодов (1–7) – горизонтальных последовательностей элементов, расположенных по возрастанию порядкового номера. В системе длиннопериодной формы каждому периоду

соответствует одна горизонталь, а в системе короткопериодной формы период, начиная с четвертого, разделен примерно пополам. Так, четвертый период в короткопериодной форме состоит из одной горизонтали, включающей элементы калий – никель, и второй горизонтали с элементами от меди до криптона.

Каждый период содержит определенное число элементов:

1 период (1 малый период)	– 2 элемента
2 период (2 малый период)	– 8 элементов
3 период (3 малый период)	– 8 элементов
4 период (1 большой период)	– 18 элементов
5 период (2 большой период)	– 18 элементов
6 период (3 большой период)	– 32 элемента
7 период (4 большой период)	– не закончен (пока 23 элемента)

Названия периодов, указанные в скобках, встречаются в литературе прошлых лет, но сегодня не применяются.

Вертикальные столбцы в Периодической системе называются группами элементов.

Группа – вертикальная последовательность элементов в Периодической системе, обладающих однотипной электронной конфигурацией атомов и сходными химическими свойствами.

Периодическая система включает 16 групп. В короткопериодном варианте группы, содержащие 5 элементов (или более), называются главными, а остальные группы (начинающиеся с 4 периода) – побочными.

В короткопериодном варианте главная группа и отвечающая ей по месторасположению побочная группа отмечаются *номерами групп* (римские цифры) – от I до VIII. В длиннопериодном варианте главные группы обозначаются римской цифрой и буквой А – IA–VIIA, а побочные группы – римской цифрой и буквой Б – IB–VIIБ. Этими обозначениями удобно пользоваться ввиду их краткости. Обычно в отечественной литературе пользуются короткопериодным вариантом, в зарубежной – длиннопериодным, так как последний, по мнению многих, более понятен. В связи с этим мы также в дальнейшем будем пользоваться обозначениями главных групп как А – группы, а побочных групп, как Б – группы.

Элементы некоторых групп получили собственные групповые названия:

Элементы IA группы (Li – Fr) – щелочные элементы.

Элементы IIA группы (Ca – Ra) – щелочноземельные элементы.

Элементы VIA группы (O – Po) – халькогены.

Элементы VIIA группы (F – At) – галогены.

Элементы VIIIA группы (He – Rn) – благородные газы.

Элементы ШБ группы (La – Lu) – лантаноиды.

Элементы ШБ группы (Ac – Lr) – актиноиды.

Среди элементов VIIIВ группы, разделенной на *триады* (Fe–Co–Ni, Ru–Rh–Pd, Os–Ir–Pt) различают семейство железа (Fe–Co–Ni) и семейство платины (две остальные триады).

В старой химической литературе часто употреблялись названия групп по первым их элементам, т.е. IА группа – группа бериллия, IIВ группа – группа цинка. Однако использование этих названий неправомерно, поскольку вынесенные в название всей группы элементы (бериллий, цинк) наиболее отличны по химическим свойствам от остальных элементов.

В Периодической системе любой формы для каждого элемента указывается его символ и порядковый номер, а если позволяет место, то приводится название элемента и значение относительной атомной массы. Координатами положения элемента в Периодической системе являются номер периода и номер группы: например, элемент с координатами 3, VIA – это элемент сера S с порядковым номером 16.

Строение атома и Периодический закон

Периодический закон и его табличное выражение – Периодическая система тесно связаны со строением атомов элементов. Последовательность расположения в Периодической системе всех известных элементов от водорода H до элемента 112 (обычно приводится 109 элементов) и по возрастанию порядкового номера отражает постепенное заполнение ядра атома протонами, а электронной оболочки электронами, что придает ясный физический смысл значениям порядкового номера.

Между положением элементов в Периодической системе и строением их атомов существует следующая взаимосвязь:

1) атомы всех элементов одного и того же периода имеют равное число энергетических уровней, частично или полностью заполненных электронами.

2) атомы всех элементов главных групп (А-групп) имеют равное число внешних электронов (электронов на высшем энергетическом уровне).

Номер периода показывает:

- число электронных слоев,
- номер внешнего электронного слоя,
- число энергетических уровней,
- номер высшего энергетического уровня,
- значение главного квантового числа для высшего энергетического уровня.

Поскольку в атомах всех известных элементов в предельном случае заполняется (полностью или частично) семь энергетических уровней, в Периодической системе имеется семь периодов.

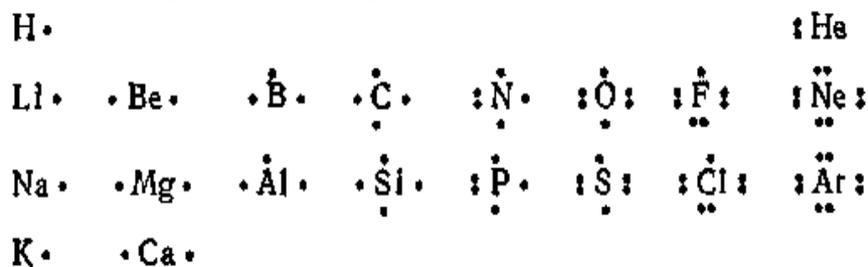
Номер главной группы (А-группы) показывает:

число внешних электронов, или

число электронов на внешнем энергетическом уровне.

Поскольку во внешнем электронном слое атома может быть максимум восемь электронов, а заполнение, внешнего слоя происходит у атомов элементов А-групп, в Периодической системе имеется восемь главных групп, или групп IA – VIIIA.

Нередко при объяснении химической связи между атомами символы элементов А-групп записывают с условным указанием числа внешних электронов (электрон обозначают точкой). Для первых двадцати элементов получаются следующие изображения:



Символ элемента означает остов его атома, т. е. ядро атома со всеми внутренними электронами.

Для элементов побочных групп (Б-групп) не существует прямой связи между номером группы и числом внешних электронов, поскольку в атомах этих элементов заполняются внутренние энергетические уровни. За редким исключением можно утверждать, что атомы элементов побочных групп (Б-групп), имеют, как правило, два внешних электрона.

Рис. 3.1 иллюстрирует принцип заполнения электронами энергетических уровней (от первого до седьмого) и достраивание подуровня для атомов всех известных элементов (от водорода до элемента 109). Стрелки, соединяющие символы элементов, показывают последовательность заполнения уровней и подуровней. Поскольку энергетические различия между подуровнями на высоких уровнях невелики, возможны отклонения от указанного порядка заполнения.

Из рис. 3.1 следует, что в Периодической системе отчетливо различаются четыре секции элементов в зависимости от вида заселяемого электронами подуровня:

s-элементы – достраивается *s*-подуровень

p-элементы – достраивается *p*-подуровень

d-элементы – достраивается *d*-подуровень

f-элементы – достраивается *f*-подуровень

Особое положение занимают водород и гелий – элементы первого периода. Водород обычно помещают в IA группу, над щелочными элементами, реже – в VIIA группу, над галогенами. По современным представлениям водород не относят ни к какой группе, а считают просто элементом первого периода. Гелий, хотя он и является *s*-элементом, по свойствам близок к элементам VIIA группы и поэтому его помещают в Периодической системе над другими благородными газами.

Рис. 3.1 наглядно демонстрирует связь между емкостью каждого периода (число элементов) и заполнением соответствующих подуровней атомов элементов.

1 период (2 элемента)	$1s^2$
2 период (8 элементов)	$2s^2 2p^6$
3 период (8 элементов)	$3s^2 3p^6$
4 период (18 элементов)	$4s^2 4p^6 3d^{10}$
5 период (18 элементов)	$5s^2 5p^6 4d^{10}$
6 период (32 элемента)	$6s^2 6p^6 5d^{10} 4f^{14}$

Все *s*- и *p*-элементы относятся к элементам А-групп, все *d*- и *f*-элементы – к элементам Б-групп. В каждом периоде, начиная с четвертого, секции *s*- и *p*-элементов разделены секцией *d*-элементов (в шестом и седьмом периодах еще и секцией *f*-элементов), поэтому *d*-элементы часто называют также *переходными элементами*.

Для интерпретации химической связи важно понятие о валентных электронах. Для атомов элементов А-групп валентными являются электроны застраивающихся *s*- и *p*- подуровней, для атомов элементов Б-групп – электроны *s*- и *d*-подуровней, к которым у атомов лантаноидов и актиноидов добавляются электроны *f*-подуровня. Именно между этими валентными подуровнями происходит «перескок» электронов, вызывающий отклонение электронных конфигураций от последовательности заполнения, показанной на рис. 2.3. (ср. с данными длиннопериодичной формы Периодической таблицы). Однако большого влияния на химические свойства элементов такие переходы как у хрома ($3d^4 4s^2 \rightarrow 3d^5 4s^1$) или меди ($3d^9 4s^2 \rightarrow 3d^{10} 4s^1$) существенного влияния не оказывают, поскольку эти электроны все равно остаются валентными.

Валентность элементов и Периодическая система

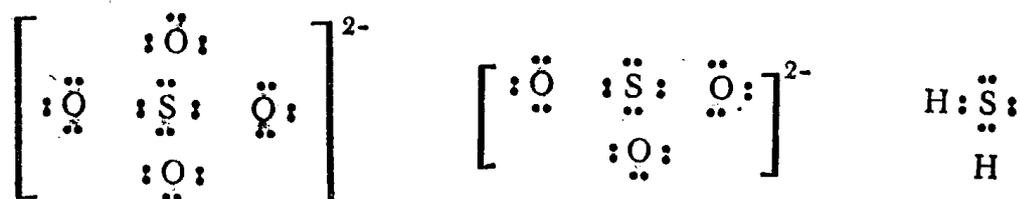
Для элементов главных групп (А-групп) число внешних электронов у их атомов определяется номером группы. Внешние электроны атомов элементов главных групп одновременно являются их валентными электронами, поэтому существует определенная связь между номером А-группы и наивысшей валентностью элементов этих групп. Речь идет о стехиометрической валентности, высшее значение которой для элементов А-групп,

как правило, равно номеру группы, но возможны и более низкие значения:

Группа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Валентность	1	2	3	4	5	6	7
				2	3	4	5
						2	3
							1

Элементы главных групп IVA–VIIA могут иметь несколько значений валентности, причем, как правило, валентность уменьшается ступенчато на две единицы. Такое изменение валентности объясняется тем, что в образовании химической связи электроны участвуют попарно, чем и обусловлено распределение валентных электронов вокруг атомов.

Пример. Сера с кислородом образует сульфат-ион SO_4^{2-} и сульфит-ион SO_3^{2-} , а с водородом – сероводород H_2S ; в этих соединениях сера проявляет валентность 6, 4 и 2 соответственно, поскольку в образовании связей участвует 6, 4 и 2 электрона атома серы:



Элементы A-групп в соединениях с кислородом проявляют, как правило, высшее значение валентности, а в соединениях с водородом высшая валентность достигается только для элементов групп IA–IVA; для элементов групп VA–VIIA их валентность в соединениях с водородом уменьшается от 3 до 1 (табл. 3.1). Важнейшие исключения из этого правила составляют: кислород (VIA группа) всегда двухвалентен, фтор (VIIA группа) всегда одновалентен.

Следует отметить, что до 1962 г. элементы VIIIA группы – благородные газы – считались абсолютно нереакционноспособными и поэтому нульвалентными, а саму VIIIA группу называли нулевой главной группой. Позднее инертность некоторых благородных газов (Kr, Xe, Rn) была преодолена, получено много соединений, особенно для ксенона, в которых этот элемент проявляет значения валентности по кислороду, равные 8 (высшее значение), 6, 4 и 2, как это и должно быть у элемента VIIIA группы.

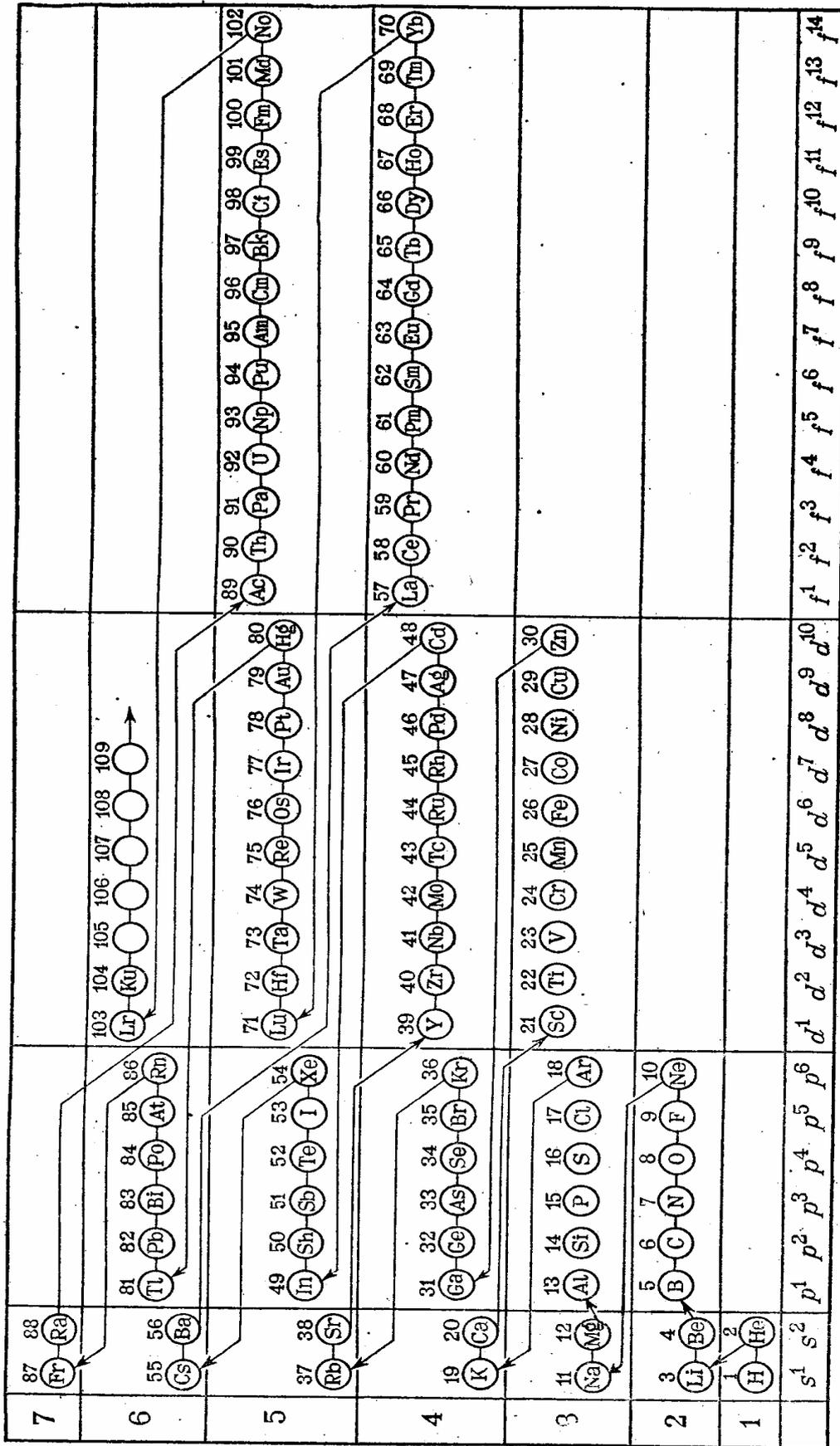


Рис. 3.1. Схема, характеризующая принцип заполнения энергетических уровней

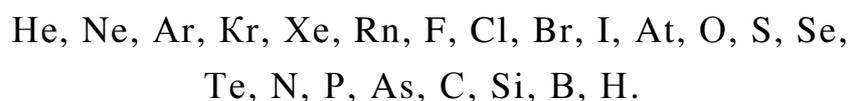
В отличие от элементов главных групп элементы побочных групп (Б-групп) в большинстве соединений не проявляют высшую валентность, равную номеру группы, а в отдельных соединениях она, наоборот, превышает номер группы, например в соединениях меди и золота. В целом переходные элементы проявляют большое разнообразие химических свойств образуемых ими соединений и, следовательно, имеют большой набор различных валентностей.

Т а б л и ц а 3.1
Высшая валентность элементов основных А-групп
по кислороду и водороду

Высшая валентность	Группа						
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
По кислороду	1 Na ₂ O	2 MgO	3 Al ₂ O ₃	4 SiO ₂	5 P ₄ O ₁₀	6 SO ₃	7 Cl ₂ O ₇
По водороду	1 NaH	2 MgH ₂	3 AlH ₃	4 SiH ₄	3 PH ₃	2 H ₂ S	1 HCl

Свойства элементов и Периодическая система

Металлы и неметаллы. Все элементы в Периодической системе делят условно на металлы и неметаллы. К неметаллическим элементам относятся:



Все остальные элементы считаются металлическими.

Простые вещества (элементы в свободном виде) также подразделяют на металлы и неметаллы, основываясь на их физико-химических свойствах. Так, по физическим свойствам, например по электронной проводимости, бор – неметалл, а медь – металл, хотя и возможны исключения (графит).

В Периодической системе неметаллы – это элементы главных групп (А-групп), начиная с IIIA группы (бор); остальные элементы А-групп и все элементы Б-групп – металлы. В главных группах металлические свойства отчетливее выражены для более тяжелых элементов, причем в IA-группу входят только металлы, а в VIIA и VIIIA группы – только неметаллы.

В главных группах металлические свойства элементов увеличиваются, а неметаллические свойства уменьшаются с возрастанием порядкового номера элемента.

В периодах для элементов главных групп металлические свойства уменьшаются, а неметаллические свойства увеличиваются с возрастанием порядкового номера элемента.

Отсюда следует, что самый типичный неметаллический элемент – это фтор F, самый типичный металлический элемент – это цезий Cs (если не рассматривать элементы седьмого незаконченного периода, в частности аналог цезия – радиоактивный элемент франций Fr).

В Периодической системе отчетливо видны естественные границы, относительно которых наблюдается изменение свойств элементов. IA группа содержит типичные металлы, элементы VIIA группы (благородные газы) – типичные неметаллы, промежуточные группы включают неметаллы («вверху» таблицы элементов) и металлы («внизу» таблицы элементов). Другая граница между металлами и неметаллами соответствует элементам Be—Al—Ge—Sb—Po (*диагональная граница*). Элементы самой этой границы и примыкающие к ней обладают одновременно и металлическими, и неметаллическими свойствами; этим элементам свойственно *амфотерное поведение*.

Простые вещества этих элементов могут встречаться как в виде металлических, так и неметаллических модификаций (аллотропных форм). В литературе прошлых лет такие элементы, как германий Ge, называли полуметаллами.

В качестве меры металлического и неметаллического характера элементов можно принять энергию ионизации их атомов.

Энергия ионизации – это энергия, которую необходимо затратить для полного удаления одного электрона из атома. Обычно металлы обладают относительно низкой энергией ионизации (например, 496 кДж/моль для Na, 503 кДж/моль для Ba, 589 кДж/моль для Tl), а неметаллы – высокой энергией ионизации (1680 кДж/моль для F, 1401 кДж/моль для N, 999 кДж/моль для S). Атомам элементов, проявляющих амфотерное поведение (Be, Al, Ge, Sb, Po и др.), отвечают промежуточные значения энергии ионизации (762 кДж/моль для Ge, 833 кДж/моль для Sb), а благородным газам — наивысшие значения (2080 кДж/моль для Ne, 2372 кДж/моль для He). В пределах группы Периодической системы значения энергии ионизации атомов уменьшаются с возрастанием порядкового номера элемента, т. е. при увеличении размеров атомов.

Электроположительные и электроотрицательные элементы. В соответствии со склонностью атомов элементов образовывать положи-

тельные и отрицательные одноатомные ионы, различают электроположительные и электроотрицательные элементы.

Атомы электроотрицательных элементов обладают высоким сродством к электрону. Атомы таких элементов очень прочно удерживают собственные электроны и имеют тенденцию принимать дополнительные электроны в химических реакциях.

Атомы электроположительных элементов обладают низким сродством к электрону. Атомы таких элементов слабо удерживают собственные электроны и имеют тенденцию терять эти электроны в химических реакциях.

Самыми электроположительными элементами являются типичные металлы (элементы IA группы), а самыми электроотрицательными элементами – типичные неметаллы (элементы VIIA группы).

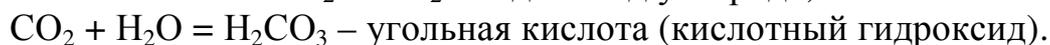
Электроположительный характер элементов увеличивается при переходе сверху вниз в пределах главных групп и уменьшается при переходе слева направо в пределах периодов.

Электроотрицательный характер элементов уменьшается при переходе сверху вниз в пределах главных групп и увеличивается при переходе слева направо в пределах периодов.

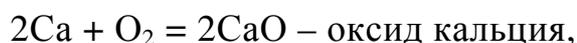
Таким образом, самым электроположительным элементом в Периодической системе является цезий Cs, а самым электроотрицательным элементом – фтор F. Все элементы побочных групп обладают более или менее выраженным электроположительным характером.

Кисотно-основные свойства элементов. Классификация элементов может быть проведена по характеру образуемых ими соединений с кислородом – оксидов. Многие из оксидов при взаимодействии с водой образуют кислотные или основные гидроксиды.

Примеры. Для углерода известны:



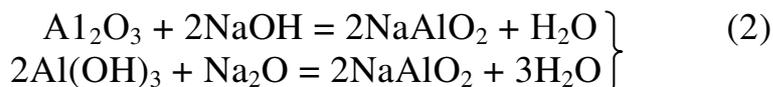
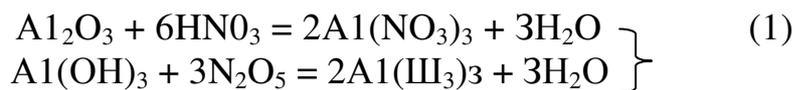
Для кальция известны:



Оксидам типичных неметаллов соответствуют кислотные гидроксиды, а оксидам типичных металлов – основные гидроксиды.

Элементы главных групп, расположенные на диагональной границе (Be, Al, Ge, Sb, Po) и примыкающие к ней, образуют амфотерные оксиды и гидроксиды. Первичным признаком амфотерности оксидов и гидроксидов является их взаимодействие с типичными кислотными и основными оксидами и гидроксидами.

Примеры. Для оксида и гидроксида алюминия характерны реакции:



При взаимодействии с типичным кислотным оксидом N_2O_5 и гидроксидом, реакция (1), оксид и гидроксид алюминия образует соль азотной кислоты $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – нитрат алюминия, следовательно, в этих реакциях оксиду и гидроксиду алюминия может быть приписан **основный** характер. При взаимодействии с типичным основным оксидом Na_2O и гидроксидом NaOH , реакция (2), оксид и гидроксид алюминия образуют соль NaAlO_2 – диоксоалюминат(III) натрия, следовательно, в этих реакциях оксиду и гидроксиду алюминия может быть приписан **кислотный** характер. Таким образом, оксид и гидроксид алюминия проявляют амфотерные свойства.

При выявлении амфотерного характера оксидов и гидроксидов важным является не факт практического осуществления реакций с типичными кислотными и основными оксидами и гидроксидами (часто такие реакции протекают незначительно или вообще невозможны), а существование двух типов солей (полученных любым другим способом), в которых рассматриваемый элемент входит в состав положительного или отрицательного иона.

Для оксидов элементов главных групп в Периодической системе

–►– слева направо в пределах периодов уменьшается **основный характер, но растет кислотный характер;**

–▼– сверху вниз в пределах групп растет **основный характер, но уменьшается кислотный характер.**

Примеры. Элементы третьего периода образуют следующие оксиды: Na и Mg – основные, Al – амфотерный, а Si, P, S и Cl – кислотные. Элементы в IVA группе имеют оксиды: C, Si – кислотные, Ge, Sn – амфотерные, Pb – основной.

Оксиды элементов побочных групп всегда в той или иной мере амфотерны. Их химические свойства определяются множественностью проявляемой ими валентности и, как следствие, разнообразием степеней окисления.

С повышением степени окисления основной характер оксидов переходных элементов уменьшается, но одновременно растет их кислотный характер.

Пример. Марганец Mn (элемент VIIB группы) проявляет в соединениях с кислородом степени окисления от II до VII:



Очевидно, что у оксида MnO преобладает основной характер, у оксида Mn_2O_7 – кислотный характер, а оксиды Mn^{III} и Mn^{IV} – амфотерны.

Значение Периодического закона и Периодической системы

Открытие Д.И. Менделеевым Периодического закона и создание им Периодической системы химических элементов послужило важным импульсом в развитии химии и смежных с ней естественных наук. Руководствуясь Периодическим законом, Д.И. Менделеев предсказал существование нескольких новых элементов, с большой точностью теоретически обосновал их свойства и указал те места, которые должны занять эти элементы в естественном ряду известных элементов. Последующее открытие существующих в природе элементов – скандия Sc , галлия Ga и германия Ge , блестяще подтвердило предвидение Менделеева. Много позже в природе были обнаружены элементы полоний Po и рений Re и искусственно получен радиоактивный элемент технеций Tc , также предсказанные автором Периодического закона.

В естественном ряду элементов, расположенных по возрастанию порядкового номера, долгое время последним был уран U ($Z = 92$). Однако четыре места в этом ряду ($Z = 43, 61, 85, 87$) оставались занятыми, а все поиски неизвестных элементов в природе были безуспешными. Наконец, между 1937 и 1945 гг. методами атомной физики удалось искусственно синтезировать изотопы этих элементов – технеция Tc , прометия Pm , астата At и франция Fr . Заполнение всех мест в естественном ряду было не только триумфом Периодического закона, но и доказательством того, что мир не только познаваем, но и видоизменяем.

Периодический закон и Периодическая система химических элементов имеют и большое философское значение. В них объективно отражается действие законов материалистической диалектики и, прежде всего, закона перехода количества в качество. Так, каждому порядковому номеру (количество) соответствует химический элемент с индивидуальными свойствами (качество). В Периодической системе наглядно проявляется также закон единства и борьбы противоположностей, который реализуется в существовании амфотерных оксидов и гидроксидов.

Связь между положением в Периодической системе и свойствами элементов, основанная на строении атома, не была известна первооткрывателю Периодического закона. Именно это позволяет относиться к открытию Менделеева как к гениальному научному достижению. Познание учеными XX в. внутреннего строения вещества вскрыло объективные причины периодичности химических свойств элементов и их соединений и,

таким образом, явило выдающийся пример научной познаваемости и видоизменяемости материального мира.

Взаимосвязи между Периодической системой, строением атома и свойствами элементов весьма способствуют систематике и упорядочению неорганической химии как естественной науки. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева относится к важнейшим инструментам науки и химического образования.

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Типы химической связи

Образование химических соединений обусловлено возникновением химической связи между атомами в молекулах и кристаллах.

Химическая связь – это взаимное сцепление атомов в молекуле и кристаллической решетке в результате действия между атомами электрических сил притяжения.

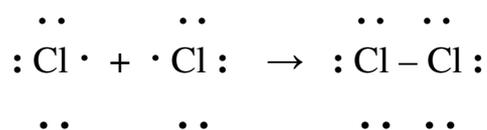
Появление атомной модели Бора, впервые объяснившей строение электронной оболочки атома, способствовало созданию представления о химической связи и ее электронной природе. В 1915 г. немецкий физик Коссель дал объяснение химической связи в солях, в 1916 г. американский физико-химик Льюис предложил трактовку химической связи в молекулах. Коссель и Льюис исходили из представления о том, что атомы элементов обладают тенденцией к достижению электронной конфигурации благородных газов. Атомы благородных газов, кроме элемента первого периода – гелия, имеют во внешнем электронном слое, т. е. на высшем энергетическом уровне, устойчивый октет (восемь) электронов; при таком строении способность атомов к вступлению в химические реакции минимальна, например, в противоположность атомам водорода, кислорода, хлора и другим, атомы благородных газов не образуют двухатомных молекул. Представления Косселя и Льюиса получили в истории химии название октетной теории, или *электронной теории валентности*.

Валентность элементов главных групп Периодической системы зависит от числа электронов, находящихся во внешнем слое электронной оболочки атома. Поэтому эти внешние электроны принято называть *валентными*. Все изменения, происходящие в электронных оболочках атомов при химических реакциях, касаются только валентных электронов. Для элементов побочных групп в качестве валентных могут выступать как электроны высшего энергетического уровня, так и электроны внутренних незавершенных подуровней.

Ковалентные связи обладают *пространственной направленностью*. В результате ковалентного связывания атомов образуются либо молекулы, либо атомные кристаллические решетки со строго определенным геометрическим расположением атомов. Каждому веществу (или нескольким изоморфным веществам) соответствует своя *структура*.

С позиций теории Бора формирование ковалентной связи объясняется следующим образом. Атомам свойственна тенденция преобразовывать свой внешний слой электронной оболочки в октет, т. е. в конфигурацию ближайшего благородного газа. Оба атома-партнера по связи представляют для образования ковалентной связи по одному *неспаренному* электрону, т. е. занимающему атомную орбиту, и оба электрона становятся общими для этих атомов.

Пример. Атомы хлора, каждый из которых на внешнем энергетическом уровне имеет семь электронов – три пары и один неспаренный электрон, создают (каждый для себя) октет валентных электронов путем образования одной ковалентной связи:



Новая электронная пара, возникшая из двух, неспаренных электронов, становится общей для двух атомов хлора.

Несмотря на очевидную наглядность электронных формул, в рамках модельных представлений теории Бора невозможно указать, по каким орбитам движутся электроны общей пары. Они не могут уже находиться на атомных орбитах (каждая из которых относится лишь к одному атомному ядру). Поэтому теория Бора (недостаточная и для объяснения строения несвязанного атома) оказалась несостоятельной и в объяснении механизма образования ковалентной связи. Эти трудности устраняет квантово-механическая, орбитальная модель атома.

Ковалентные связи в молекулах и атомных кристаллических решетках

В виде молекул существуют одноэлементные газы, например H_2 , Cl_2 , многие несолеобразные неорганические вещества, например HCl , H_2O , NH_3 , CO_2 , и почти все органические вещества, т.е. соединения углерода. В молекулах атомы элементов связаны между собой ковалентными связями. Молекулы электронейтральны; вещества, состоящие из молекул особенно с чисто ковалентными связями, не проводят электрического тока.

Наличие ковалентных связей в молекуле обуславливает ее устойчивость, что объясняется сильным электростатическим взаимодействием

между положительно заряженными атомными ядрами и отрицательно заряженными связывающими электронами.

Для того, чтобы стала возможной химическая реакция между молекулами веществ, необходимо обеспечить разрыв прочных ковалентных связей (или хотя бы части этих связей) в молекулах. Именно поэтому химические реакции между молекулярными веществами протекают, как это характерно для органической химии, значительно медленнее, чем типичные для неорганической химии реакции между ионными соединениями.

В противоположность прочным ковалентным связям между атомами в молекулах, связывание между молекулами вещества очень слабое, даже если это связывание обеспечивает уже при комнатной температуре образование *молекулярной* кристаллической решетки. Например, такие твердые при обычных условиях молекулярные вещества, как йод I_2 , фенол C_6H_5OH и нафталин $C_{10}H_8$, намного легче по сравнению с ионными соединениями (солями) переходят в газообразное состояние. Еще легче достигается такой переход у жидких молекулярных веществ, например у брома Br_2 , воды H_2O и этанола C_2H_5OH . Известно достаточно много и газообразных молекулярных веществ: хлор Cl_2 , аммиак NH_3 , метан CH_4 и др.

Молекулярные вещества, как правило, имеют низкие температуры плавления и кипения, поэтому их часто называют летучими веществами. Летучесть обычно уменьшается при увеличении размеров молекул. Ковалентные вещества, молекулы которых имеют очень большие размеры (*макромолекулы*), практически нелетучие. К таким веществам относятся, например, крахмал, целлюлоза, пластмассы, искусственные волокна. Твердые макромолекулярные (полимерные) вещества разлагаются при нагревании еще до того, как для них достигается газообразное, а нередко и жидкое состояние.

Межмолекулярное взаимодействие осуществляется благодаря действию между молекулами, независимо от того, являются они полярными или нет, *сил Ван-дер-Ваальса*. Эти силы названы так потому, что впервые межмолекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик Ван-дер-Ваальс (1873 г.) при объяснении свойств реальных газов и жидкостей. Межмолекулярное взаимодействие нейтральных частиц вещества (молекул, атомов) имеет электрическую природу и заключается в электростатическом притяжении между полярными или неполярными частицами.

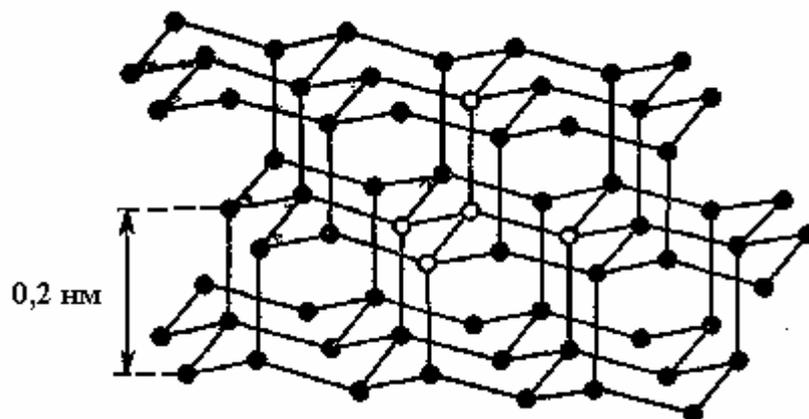


Рис. 4.1. Атомная кристаллическая решетка алмаза

Притяжение между полярными частицами достигается разделением электрических эффективных зарядов внутри этих частиц, т.е. наличием у этих частиц *постоянных электрических диполей*. В неполярных частицах диполи индуцируются (так называемые *наведенные временные диполи*), что также обуславливает притяжение таких частиц. Постоянные и наведенные диполи возникают вследствие движения электронов внутри электронной оболочки атомов и молекул, поэтому все нейтральные частицы в реальных газах, жидкостях и твердых веществах оказывают взаимное влияние друг на друга и не являются независимыми.

Ковалентные связи существуют и в атомных кристаллических решетках. Атомные решетки образуются у относительно немногих веществ в твердом состоянии. Типичным примером атомной решетки служит алмаз – одна из форм существования в свободном виде элемента углерода (рис. 4.1). В атомной решетке алмаза каждый атом углерода связан четырьмя ковалентными связями (светлые кружки на рисунке), т.е. он образует четыре общих электронных пары с четырьмя соседними атомами углерода. Поэтому алмаз и все другие вещества, имеющие атомную кристаллическую решетку, например SiC и B₄C, отличаются большой твердостью и очень высокими температурами плавления и кипения. Такие вещества часто объединяют групповым названием *алмазоподобные вещества*.

Квантово-химическое объяснение ковалентной связи

Ковалентные σ -связи между s -орбиталями (σ_{s-s} -связи)

Квантово-механические представления о строении электронных оболочек атомов позволяют качественно объяснить и количественно рассчитать в соответствии с современным уровнем развития квантовой химии образование ковалентной связи.

Если друг к другу приближаются два атома, каждый из которых имеет занятую одним электроном орбиталь, то между атомами возникает ковалентная связь. Простейший пример образования ковалентной связи представляет собой объединение двух атомов водорода в молекулу H_2 (рис. 4.2).

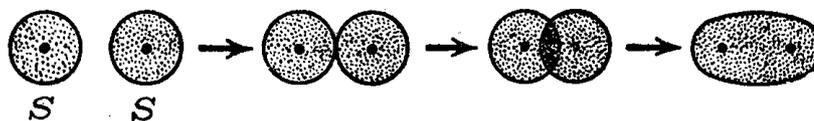


Рис. 4.2. Образование ковалентной связи при перекрывании атомных орбиталей водорода

По методу валентных связей при сближении двух атомов водорода происходит *перекрывание* их *s*-орбиталей, каждая из которых содержит один электрон. Этот процесс сопровождается выделением энергии при образовании общей электронной пары. Поскольку между положительно заряженными ядрами атомов водорода действуют силы электростатического отталкивания, то, начиная с некоторого расстояния между атомами, эти силы начинают препятствовать дальнейшему самопроизвольному сближению атомов. Чтобы вновь разделить образовавшуюся молекулу H_2 на атомы водорода, необходимо затратить энергию (436 кДж/моль); она называется *энергией связи* и численно равна энергии, выделившейся при образовании молекулы H_2 (– 436 кДж/моль). Таким образом, образованию ковалентной связи отвечает состояние молекулы H_2 с энергетическим минимумом (выигрышем энергии) в 436 кДж/моль. Обобщая этот результат на процесс образования ковалентных связей между атомами других элементов, можно утверждать, что **при объединении атомов в молекулы реализуется состояние с энергетическим минимумом.**

Таким образом, прочность ковалентной связи обусловлена тем, что для ее разрыва всегда необходима затрата некоторой энергии.

По методу молекулярных орбиталей, исходящему из орбитальной модели атома, процесс образования ковалентной связи в молекуле H_2 объясняется следующим образом.

Однократно заселенные электроном орбитали двух атомов водорода при их достаточном сближении и перекрывании комбинируются в две *молекулярные орбитали*, внутри которых располагаются оба атомных ядра. Одна из этих молекулярных орбиталей (как более выгодная по энергии) оказывается полностью занятой двумя электронами (общей электронной парой), что и показано на рис. 4.2 (справа).

Любую молекулярную орбиталь (МО) можно трактовать, подобно любой атомной орбитали, как объем пространства в молекуле, где пребывание электронов можно обнаружить с вероятностью 90 % и где может сосредотачиваться 90 % электронной плотности одного или двух электронов в зависимости от занятости данной МО. На рис. 4.3, представляющим энергетическую диаграмму образования связи в молекуле водорода по методу молекулярных орбиталей, такой МО, занятой двумя электронами, является, например, орбиталь, нижняя по энергии (МО в отличие от атомных орбиталей представляют круговыми квантовыми ячейками). Здесь рассматриваются только *двухцентровые* МО, охватывающие два атомных ядра; от них легко перейти к общему представлению о *многоцентровых* МО, существующих в многоатомных частицах, например в молекуле бензола.

Ковалентная связь, при формировании которой обе взаимодействующие атомные орбитали перекрываются и комбинируются вдоль оси таким образом, что образуются вращательно-симметричные МО (рис. 4.2), называется σ -связью. Если в образовании σ -связи участвуют со стороны обоих атомов s -АО, то для уточнения информации говорят о возникновении σ_{s-s} - связи.

Две МО, которые всегда образуются при комбинировании двух атомных орбиталей, различаются по энергии. Молекулярная орбиталь, которая оказывается более выгодной для электронов по энергии и благодаря которой атомы связываются в молекулу, называется *связывающей*, ее обозначают как σ -МО (см. рис. 4.3). Другая молекулярная орбиталь, менее выгодная по энергии, чем исходные атомные орбитали, называется *разрыхляющей* (антисвязывающей); ее обозначают как σ^* -МО.

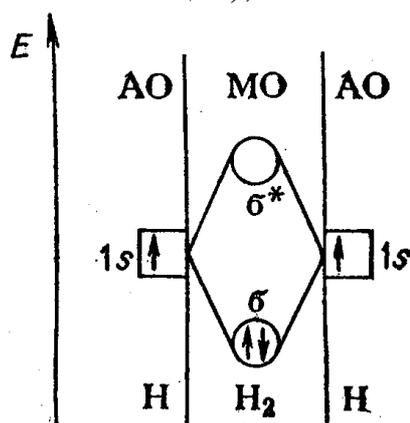


Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма образования σ_{s-s} -связи в молекуле H_2

Названия «связывающая» и «разрыхляющая» МО исходят из распределения электронной плотности в этих объемах молекулярного пространства. Связывающей МО отвечает повышенная электронная плотность в области связывания (между атомными ядрами), а разрыхляющей МО – повышенная электронная плотность в области разрыхления (по обе стороны за атомными ядрами). Распределение электронной плотности в молекулярных орбиталях наглядно показано на рис. 4.4.

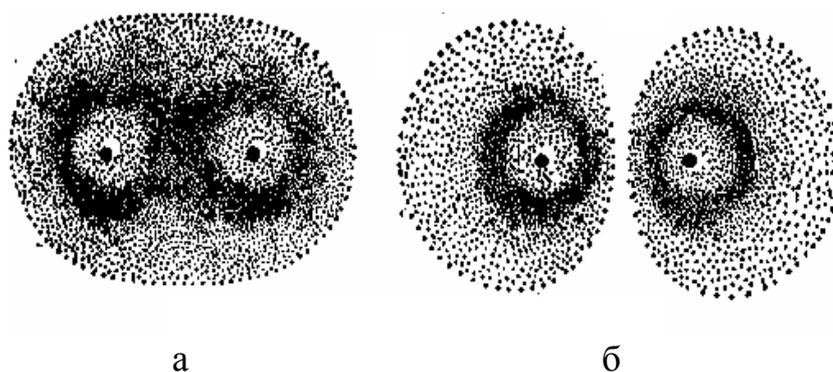


Рис. 4.4. Распределение электронной плотности в связывающей (а) и разрыхляющей (б) молекулярной орбитали.

Таким образом, электроны на связывающих МО укрепляют химическую связь, а электроны на разрыхляющих МО ослабляют (разрыхляют) химическую связь. Вероятность пребывания электронов в связывающей МО высокая, а в разрыхляющей МО – низкая, поэтому электроны при образовании молекулы вначале занимают связывающие МО, а уж затем – разрыхляющие МО; например, на рис. 4.4 оба электрона двух атомов водорода оказываются при образовании σ -связи на единственной σ -МО.

С помощью метода молекулярных орбиталей легко объяснить, почему атомы гелия в отличие от атомов водорода или кислорода не объединяются в ковалентные молекулы He_2 . Два атома гелия имеют четыре $1s$ -электрона; при гипотетическом образовании молекулы He_2 первые два электрона займут σ -МО (см. рис. 4.3), а вторые два электрона – σ^* -МО, которая остается вакантной в молекуле H_2 (рис. 4.3). Квантово-механические расчеты показывают, что при равном числе связывающих и разрыхляющих электронов действие последних сильнее, и молекула, такая как He_2 , не образуется.

Образование таких молекул энергетически невыгодно, а стабилизирующее молекулу действие электронов на связывающих МО компенсируется (а часто превышает) дестабилизирующим действием разрыхляющих электронов. Именно поэтому существуют такие частицы, как H^+ , H_2 , H_2^- и He_2^+ , но не образуются молекулярные частицы H_2^{2-} и He_2 .

Ковалентные σ -связи между p -орбиталями (σ_{p-p} -связи)

Атомные p -орбитали, подобно s -АО, при сближении соответствующих атомов могут перекрываться вдоль своей оси и комбинироваться в молекулярные орбитали (рис. 4.5). Знаки плюс и минус внутри граничной поверхности p -орбиталей (см. рис. 4.5) не относятся к электрическим зарядам (электроны всегда заряжены отрицательно), а обозначают перекрывающиеся половины каждой p -АО. Комбинирование двух p -АО приводит к образованию двух вращательно-симметричных молекулярных орбиталей: одной связывающей σ -МО и одной разрыхляющей σ -МО. Образующаяся связь является – σ_{p-p} -связью.



Рис. 4.5. Образование ковалентной σ_{p-p} -связи при перекрывании атомных p -орбиталей

На рис. 4.6 показано образование σ_{p-p} -связи из двух p -АО фтора. В образовании σ -связи участвуют по одной орбитали с p -подуровня каждого атома фтора: остальные p -АО (указанные отдельно) формируют π -МО (см. далее). Электроны заполняют связывающую σ -МО, которая по энергии ниже, чем исходные p -АО. Оба атома фтора связываются в молекулу F_2 :

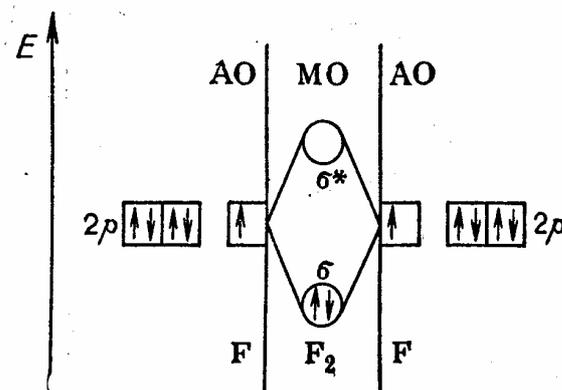
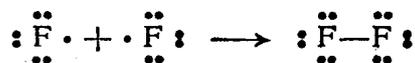


Рис.4.6. Энергетическая диаграмма образования σ_{p-p} -связи в молекуле F_2



Ковалентные σ -связи между s - и p -орбиталями (σ_{s-p} -связи)

Атомные s - и p -орбитали также могут перекрываться и комбинироваться в молекулярные орбитали (рис. 4.7). Перекрывающаяся половина p -АО по знаку совпадает со сферически симметричной s -АО. В результате комбинирования s - и p -АО формируются две вращательно-симметричные молекулярные орбитали: одна связывающая σ -МО и одна разрыхляющая σ -МО*. Образующаяся ковалентная связь называется σ_{s-p} -связью.

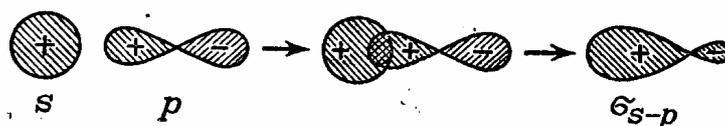


Рис. 4.7. Образование ковалентной σ_{s-p} -связи при перекрывании атомных s и p -орбиталей

На рис. 4.8 представлена энергетическая диаграмма образования σ_{s-p} -связи между атомом Н (электронная конфигурация $1s^1$) и атомом Cl (электронная конфигурация валентного слоя $3s^2 3p^5$).

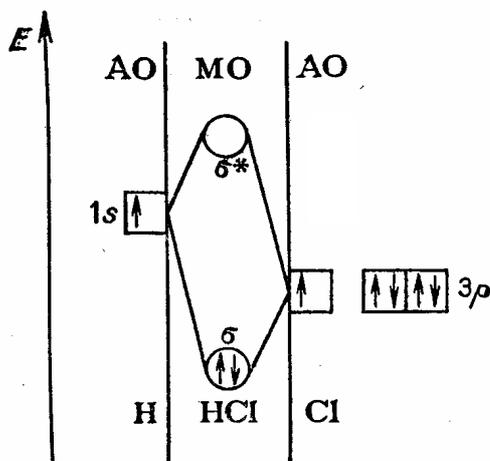
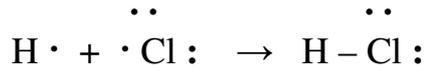


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма образования σ_{s-p} -связи в молекуле HCl

В образовании связи принимают участие $1s$ -АО водорода и одна p -АО хлора, содержащая неспаренный электрон (не участвующие в связи остальные p -АО хлора, содержащие электронные пары, на рис. 4.8 указаны отдельно). Хлор – более электроотрицательный элемент, чем водород, поэтому p -подуровень атомов хлора располагают на энергетической диаграмме ниже, чем s -подуровень атомов водорода. Два электрона заполняют связывающую σ -МО, которая по энергии ниже исходных $1s$ - и $3p$ -АО. Оба атома объединяются в молекулу хлороводорода:



В соответствии с атомной моделью Бора при образовании ковалентной связи Н – Cl создается октет валентных электронов вокруг атома хлора, но лишь дублет электронов вокруг атома водорода.

Ковалентные π -связи между p -орбиталями (π_{p-p} -связи)

Образование химической связи возможно и между атомами, содержащими валентные p -подуровни. При сближении атомов вдоль оси x (оси p_x -орбиталей) в первую очередь происходит перекрывание между двумя p_x -АО, которые и образуют связь σ_{p-p} -связь. Однако это не исключает последующего взаимодействия p_y - и p_z -АО обоих атомов. Комбинирование двух p_z -АО или двух p_y -АО приводит к формированию молекулярных орбиталей иного, чем σ -МО, вида. Эти орбитали не являются вращательно-симметричными (какими были σ -МО), но лежат симметрично относительно плоскости, включающей оси x обоих атомов (рис. 4.9). Такие молекулярные орбитали называются связывающими π -МО, а образующиеся связи – соответственно π_{p-p} -связями.

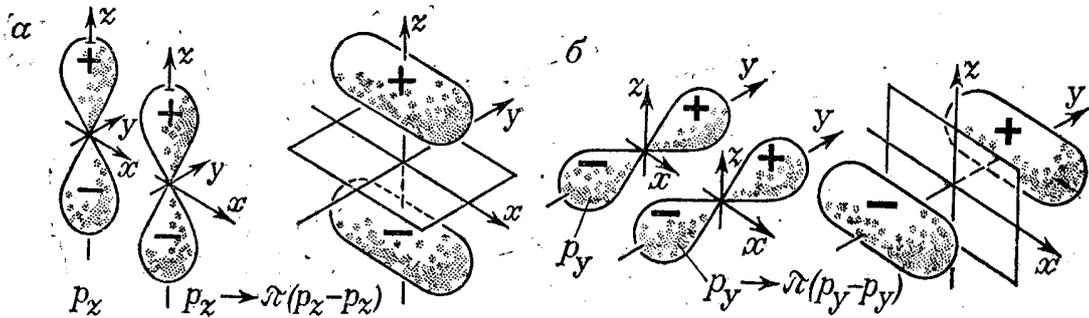


Рис. 4.9. Образование π_{p-p} -связей: а – из двух p_z -орбиталей; б – из двух p_y -орбиталей

Молекулярные орбитали π -типа комбинируются из p -орбиталей одинаковой пространственной ориентации (либо из двух p_z -АО, либо из двух p_y -АО).

Комбинирование различных по ориентации орбиталей, например p_y - и p_z -АО, как показано на рис. 4.10, пространственно невозможно из-за различия знаков.

В предельном случае, т.е. при перекрывании p -орбиталей всех трех ориентаций, образуются одна σ -связь, например $\sigma(p_x-p_x)$ -связь, и две π -связи, например $\pi(p_y-p_y)$ -связь и $\pi(p_z-p_z)$ -связь.

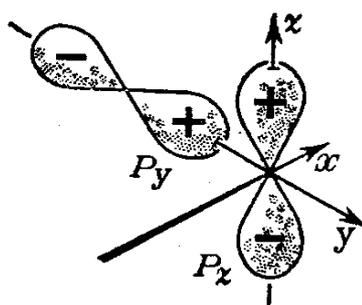


Рис. 4.10. Схема, иллюстрирующая отсутствие перекрывания и невозможность образования связи между различными по ориентации p_y и p_z -орбиталями

Химическая σ -связь – это результат прямого перекрывания p -орбиталей, а π -связи – результат бокового перекрывания p -орбиталей (рис. 4.11). Поскольку σ -связь может образовываться и без сопутствующего формирования π -связи, а π -связь, наоборот, образуется, когда первая пара p -АО уже вступила в прямое перекрывание и образовала σ -связь, то различают σ -составляющую и π -составляющую (или π -составляющие, если их две) единой ковалентной связи.

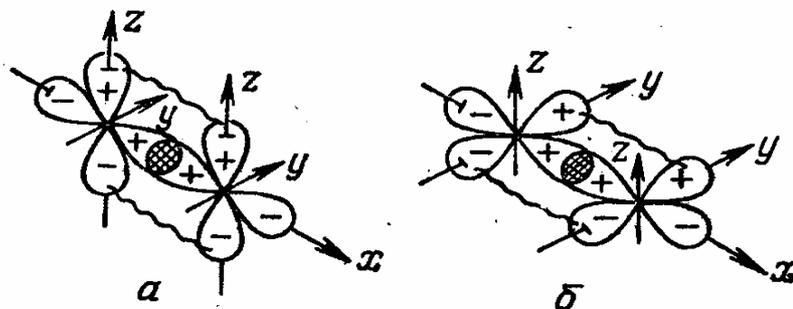


Рис. 4.11. Перекрывание орбиталей с образованием σ , π -связей: a – прямое перекрывание p_x -орбиталей и боковое перекрывание p_z -орбиталей; b – прямое перекрывание p_x -орбиталей и боковое перекрывание p_y -орбиталей. Прямое перекрывание показано штриховкой, боковое – волнистой линией

Комбинирование шести p -АО двух связывающихся атомов дает шесть молекулярных орбиталей: одну связывающую σ -МО и одну разрыхляющую σ -МО*, две связывающие π -МО и две разрыхляющие π -МО*.

Граничные поверхности π -МО отличаются от таковых для π -МО (показаны на рис. 4.9), но это не существенно при трактовке связи по методу молекулярных орбиталей. Более важно, что энергия связывающих π -МО всегда ниже, чем энергия разрыхляющих π -МО.

При наличии как минимум шести электронов на двух p -подуровнях связывающихся атомов все три связывающие МО (одна σ -МО и две π -МО) окажутся занятыми электронами. Например, это реализуется в молекуле O_2 (рис. 4.12), так как $2p$ -подуровень атома O (электронная конфигурация $2s^2 2p^4$) содержит четыре электрона.

Из рис. 4.12 следует, что σ_{s-s} -связь в молекуле O_2 отсутствует, поскольку σ_{s-s} -МО и σ_{s-s}^* -МО полностью заполнены четырьмя $2s$ -электронами, как и в гипотетической молекуле He_2 . Поэтому далее s -подуровни атомов, заполненные двумя электронами, на энергетических диаграммах не учитываются.

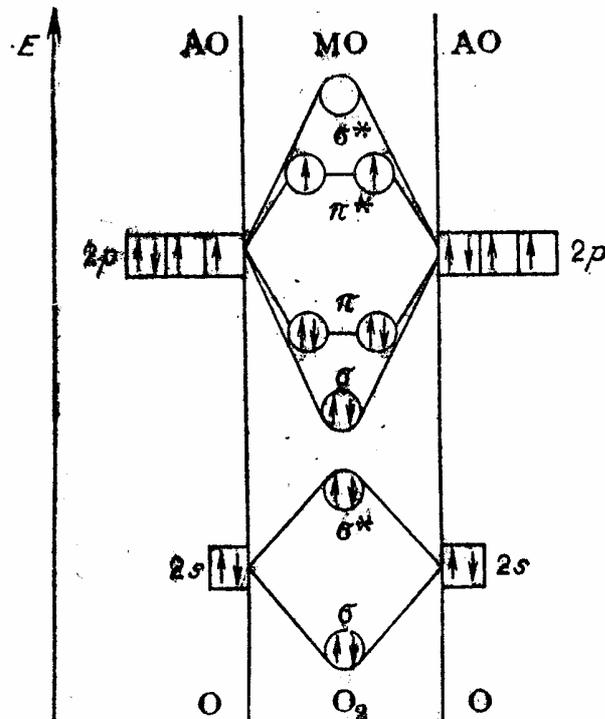
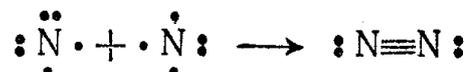


Рис. 4.12. Полная энергетическая диаграмма образования связи в молекуле O_2

Заселение молекулярных орбиталей p -электронами начинается после полного заполнения σ_{s-s} - и σ_{s-s}^* -МО. Как низшая по энергии, сначала заполняется одна σ_{p-p} -МО, затем две π_{p-p} -МО, причем каждая из них заполняется вначале одним электроном (по правилу Хунда), а затем и вторым электроном с противоположным спином. Из восьми $2p$ -электронов двух атомов кислорода размещенными оказываются только

шесть. По принципу минимума энергии оставшиеся два p -электрона занимают разрыхляющие $\pi^*_{p,p}$ -МО, которые ниже по энергии, чем σ^*_{p-p} -МО.

В молекуле N_2 за счет трех электронов p -подуровня каждого атома N ($2s^2p^3$) образуется тройная σ, π, π -связь:



При этом p -орбитали перекрываются, как показано на рис. 4.11. Образование связи в молекуле N_2 по методу молекулярных орбиталей иллюстрирует рис. 4.13 (показаны только молекулярные орбитали, образовавшиеся при комбинации p -подуровней обоих атомов N). Следует обратить внимание на то, что в молекуле N_2 , в отличие от молекулы O_2 (см. рис. 4.12), связывающие π -МО расположены по энергии ниже, чем связывающая σ -МО.

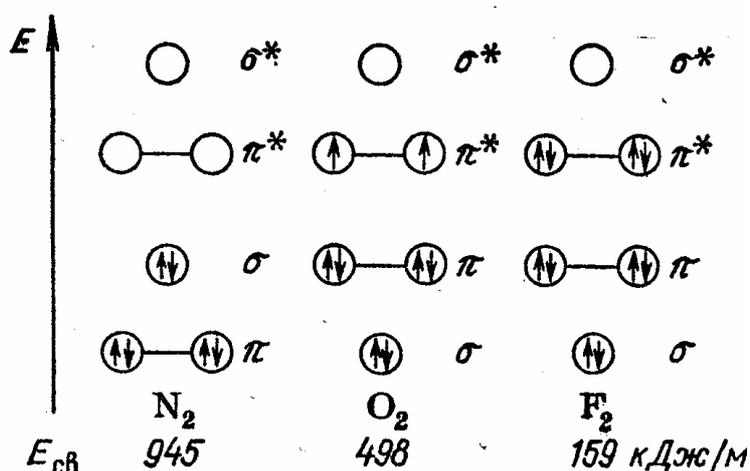


Рис. 4.13. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали, заполняемые p -электронами, в молекулах N_2 , O_2 и F_2 и энергия связи азот – азот, кислород – кислород и фтор – фтор

Отсутствие разрыхляющих электронов в молекуле N_2 объясняет большое значение энергии связи азот–азот (см. рис. 4.13) и весьма высокую химическую инертность молекулярного азота. В противоположность этому молекулы O_2 и F_2 имеют соответственно два и четыре электрона на разрыхляющих π^* -МО, что обуславливает значительно меньшую прочность связей кислород – кислород и фтор – фтор и высокую реакционную способность молекулярных кислорода и фтора.

Обращает на себя внимание наличие двух неспаренных электронов на π^* -МО в молекуле O_2 (см. рис. 4.12 и 4.13). Эти электроны с параллельными спинами являются причиной парамагнетизма кислорода:

молекулы O_2 втягиваются в магнитное поле в отличие от *диамагнитных* молекул (без неспаренных электронов) N_2 и F_2 . По этой же причине оказывается невозможным составить удовлетворительную электронную формулу молекулы O_2 (при выполнении правила октета молекула оказывается диамагнитной, что противоречит эксперименту).

Из энергетической диаграммы образования связи в гипотетической молекуле Ne_2 (свободную σ^* -МО в молекуле F_2 на рис. 4.13 необходимо дополнить двумя электронами), следует, что такая молекула неустойчива и не может образовываться. Действительно, в соответствии с энергетической диаграммой молекулы Ne_2 число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов, т. е. связь неон–неон неосуществима, как и связь, гелий–гелий.

Обобщая рассмотренные механизмы формирования ковалентных связей, можно утверждать:

ковалентная связь между двумя атомами образуется тогда, когда действие хотя бы одной связывающей молекулярной орбитали не компенсируется действием разрыхляющей молекулярной орбитали.

Действительно, в молекулах N_2 и F_2 проявляется связывающее действие соответственно трех и одной молекулярной орбитали, тогда как в гипотетической молекуле Ne_2 число связывающих МО, заполненных электронами, равно числу заселенных разрыхляющих МО.

Гибридизация атомных орбиталей

Атомные орбитали одного энергетического уровня, например s - и p -АО, с различной симметрией в свободном атоме при образовании химической связи с другими атомами могут приобретать одинаковую форму. Этот процесс называется *гибридизацией атомных орбиталей*. Идею о гибридизации орбиталей в атоме выдвинул американский физикохимик Полинг (1931 г.).

Пусть в некотором атоме (*центральной атоме*) одна s - и одна p -АО одного энергетического уровня участвуют в образовании двух ковалентных связей с атомами-партнерами. При этом орбитали центрального атома меняют свою симметрию так, что обе становятся одинаковыми по форме (рис. 4.14). Такие орбитали называют *гибридными* (рис. 4.14, б); их часто условно изображают в виде связывающих «лепестков» (рис. 4.14, в). Две гибридные орбитали располагаются в пространстве так, как показано на рис. 4.14, а.

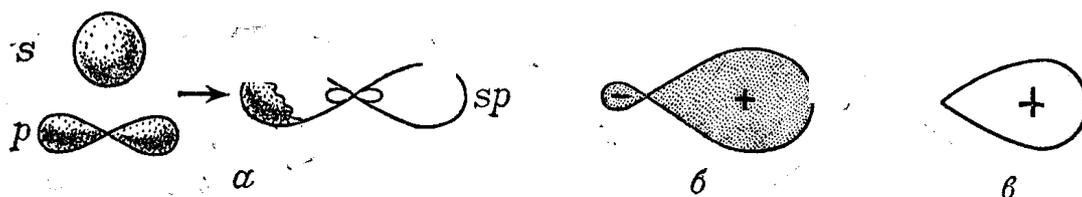


Рис. 4.14. Гибридизация одной s - и одной p -АО: a – образование двух гибридных sp -орбиталей; b – геометрическая форма одной гибридной АО; c – условное изображение гибридной орбитали – связывающий «лепесток»

По числу участвующих в гибридизации атомных орбиталей различают следующие, наиболее распространенные типы гибридизации:

sp -гибридизация одной s - и одной p -АО (рис. 4.14);

sp^2 -гибридизация одной s - и двух p -АО (рис. 4.15, a);

sp^3 -гибридизация одной s - и трех p -АО (рис. 4.15, b).

Число орбиталей в результате их гибридизации не изменяется. На одном энергетическом уровне центрального атома могут быть:

две sp -гибридных и две p -АО;

три sp^2 -гибридных и одна p -АО;

четыре sp^3 -гибридных АО.

Взаимная направленность гибридных орбиталей, которые всегда формируют σ -составляющие ковалентной связи (иначе, σ -связи), различна в зависимости от их числа.

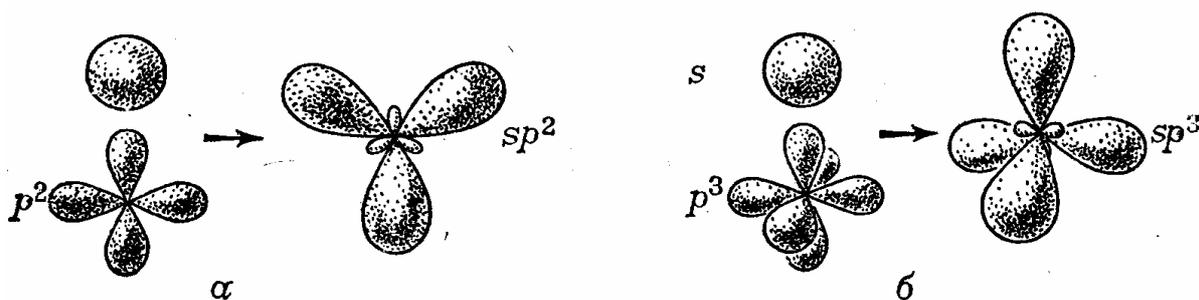


Рис. 4.15. Типы гибридизации: $a - sp^2$; $b - sp^3$

Стереометрическое расположение осей валентных гибридных орбиталей центрального атома после образования связей с атомами-партнерами характеризуется углом между связями, или *валентным углом*.

Две sp -гибридные орбитали некоторого центрального атома лежат на одной оси и имеют противоположное направление от ядра атома; угол между осями sp -гибридных орбиталей равен 180° (рис. 4.16, a).

Три sp^2 -гибридные орбитали имеют оси, лежащие в одной плоскости, и направлены в вершины равностороннего (правильного) треугольника; углы между осями sp^2 -гибридных орбиталей составляют 120° (рис. 4.16, б).

Четыре sp^3 -гибридные орбитали имеют оси, лежащие в пространстве под углами $109,5^\circ$; они направлены в вершины, правильного (идеального) тетраэдра (рис. 4.16, в).

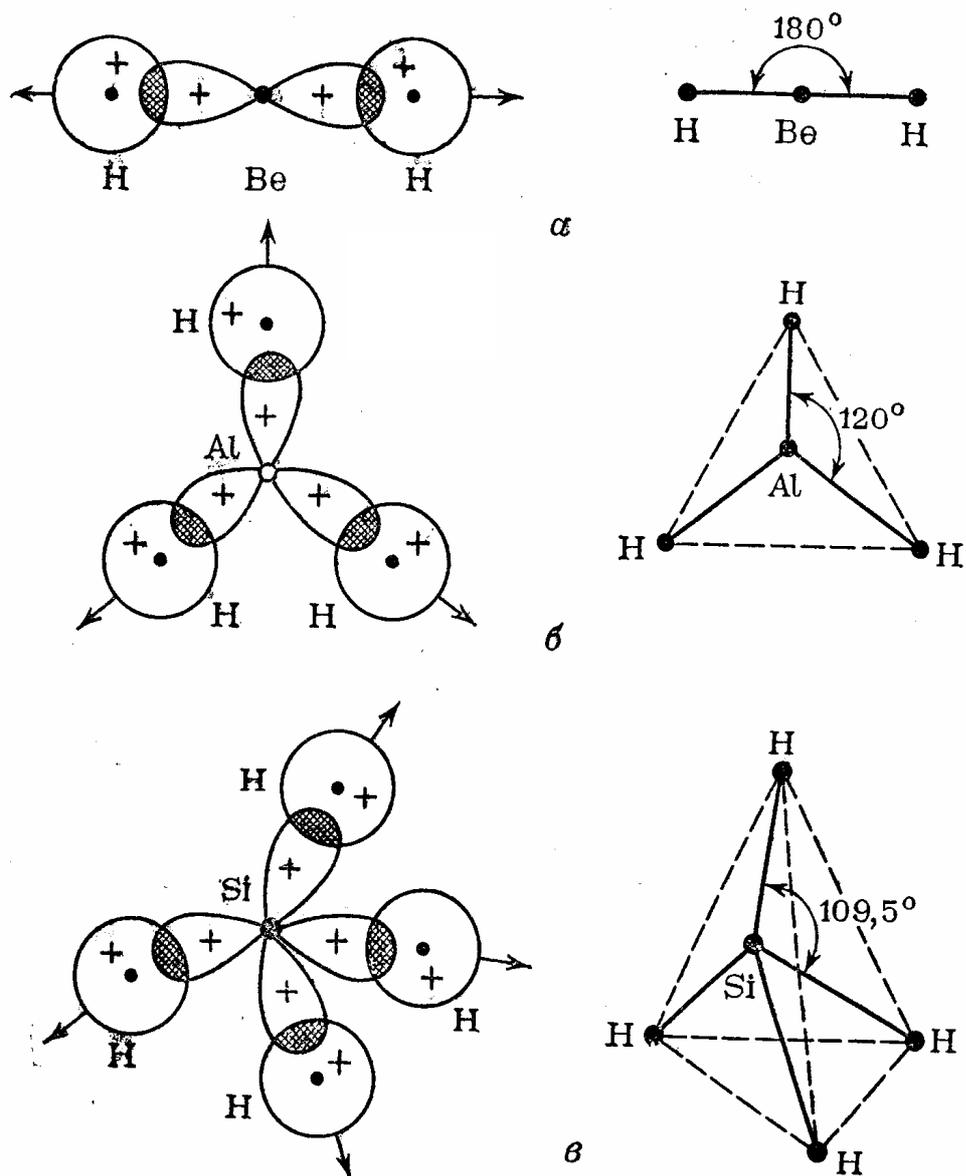


Рис. 4.16. Геометрическая форма молекул: а – линейная BeH_2 ;
б – тригональная AlH_3 ; в – тетраэдрическая SiH_4

Примеры. 1. Перекрывание sp -гибридных орбиталей атома бериллия с $1s$ -АО двух атомов водорода приведет к образованию *линейной (дигональной)* молекулы гидрода бериллия BeH_2 ; валентный угол

H—Be—H в молекуле BeH₂ равен 180° (рис. 4.16, а).

2. Перекрывание sp^2 -гибридных орбиталей атома алюминия с $1s$ -АО трех атомов водорода приводит к образованию *треугольной* (тригональной) молекулы гидроксида алюминия AlH₃ (рис. 4.16, б), в которой валентный угол H—Al—H равен 120°.

3. При перекрывании sp^3 -гибридных орбиталей атома кремния с $1s$ -АО четырех атомов водорода образуется *тетраэдрическая* молекула силана SiH₄ (рис. 4.16, в), в которой угол H—Si—H равен 109,5°.

На рис. 4.17 еще раз показаны всевозможные типы гибридизации АО в упрощенном виде для некоторых (органических) соединений, в которых проявление гибридизации весьма типично.

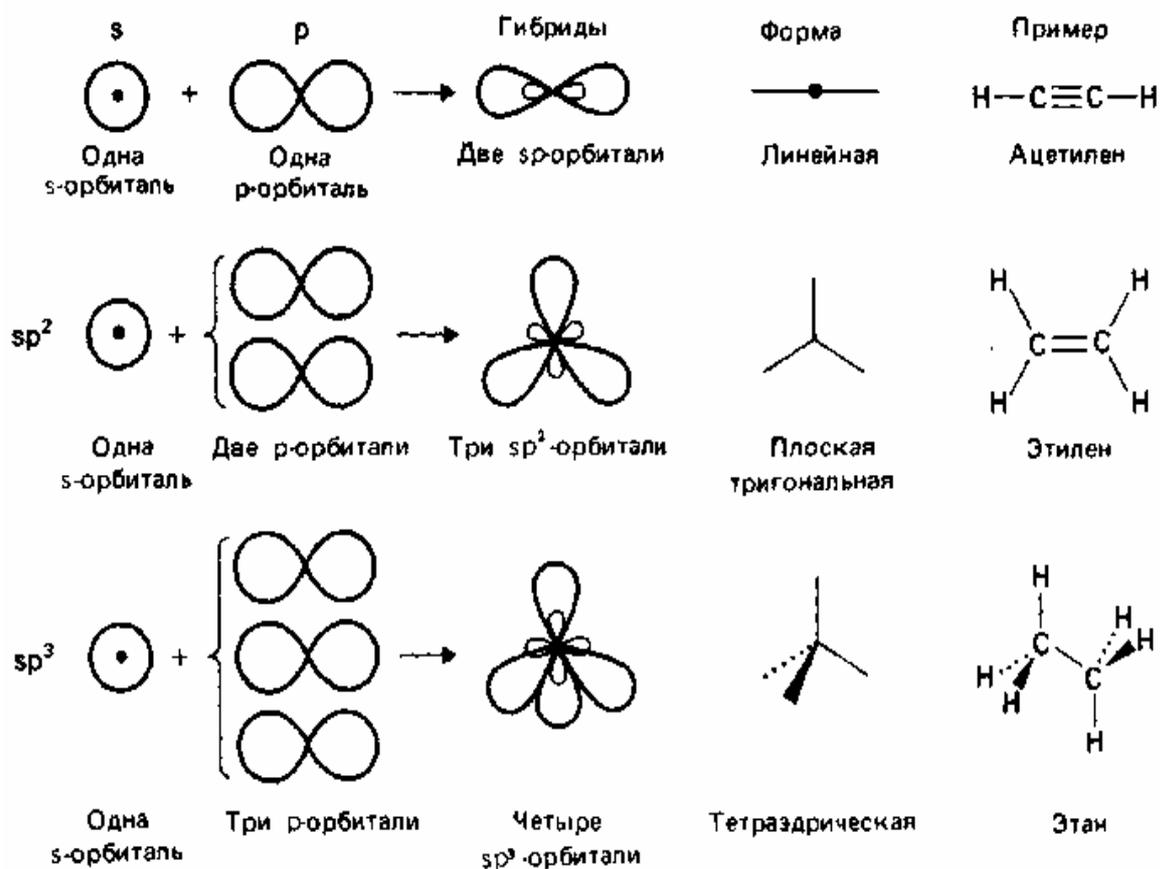


Рис. 4.17. Гибридные атомные орбитали в упрощенном виде

Кроме sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации для центральных атомов s - и p -элементов встречаются другие типы, в которых участвуют d -орбитали того же энергетического уровня.

Пять орбиталей одного энергетического уровня центрального атома (для элементов третьего и последующих периодов), т.е. одна s -АО, три p -АО и одна d -АО, участвуют в sp^3d^2 -гибридизации. Оси таких гибридных орбиталей лежат в пространстве под углами 90° и 120°, поскольку они направлены в вершины тригональной бипирамиды.

Типы гибридизации и геометрия молекул

Тип гибридизации	Геометрия молекул	Валентные углы	Примеры
sp	Линейная (дигональная)	180°	BeH_2 , CO_2 , C_2H_2 , BO_2^-
sp^2	Тригональная (треугольная)	120°	AlH_3 , AlF_3 , SO_3 , CO_3^{2-} , NO_3^-
sp^3	Тетраэдрическая	$109,5^\circ$	SiH_4 , CCl_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-}
sp^3d	Тригонально-бипирамидальная	90° и 120°	PF_5 , AsF_5 , PCl_5 , SbCl_5
sp^3d^2	Октаэдрическая	90°	SF_6 , AsF_6^- , IO_6^{5-} , SnCl_6^{2-}

Шесть орбиталей одного энергетического уровня центрального атома (для элементов третьего и последующих периодов), т. е. одна s -АО, три p -АО и две d -АО, участвуют в sp^3d^2 -гибридизации. Оси гибридных орбиталей лежат в пространстве под углами 90° и направлены в вершины правильного (идеального) октаэдра.

Примеры. 1. При перекрывании sp^3d -гибридных АО атома фосфора с $2p$ -АО пяти атомов фтора (каждая из этих $2p$ -АО содержит по одному неспаренному электрону) образуется *тригонально-бипирамидальная* молекула пентафторида фосфора PF_5 (рис. 4.18, *a*). Атом фосфора и три атома фтора находятся в экваториальной плоскости (показанной пунктиром на рис. 4.18, *a*), а два атома фтора – над и под этой плоскостью (в аксиальных позициях). Валентные углы F—P—F поэтому разные – соответственно 120° и 90° .

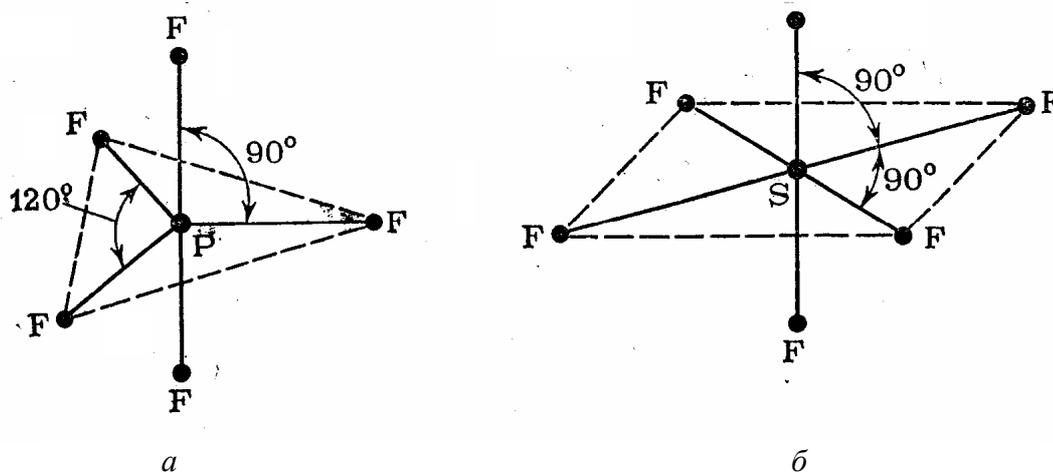


Рис. 4.18. Геометрическая форма молекул: *a* – тригонально-бипирамидальная (PF_5); *б* – октаэдрическая (SF_6). Боковые грани для тригональной пирамиды и октаэдра не показаны

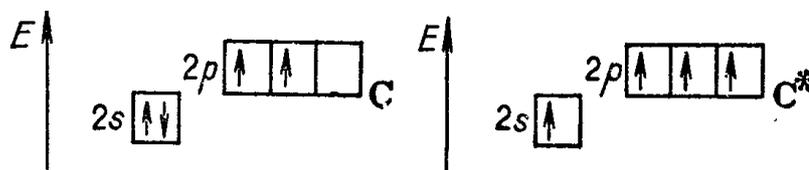
2. Перекрывание sp^3d^2 -гибридных АО у атома серы с $2p$ -АО шести атомов фтора приводит к образованию *октаэдрической* молекулы гексафторида серы SF_6 (рис. 4.18, б). Атом S и четыре атома F находятся в экваториальной плоскости, а два атома F – в аксиальных позициях. Валентные углы F—S—F равны 90° .

Тетраэдрическая и октаэдрическая формы являются также основными и в геометрии комплексов.

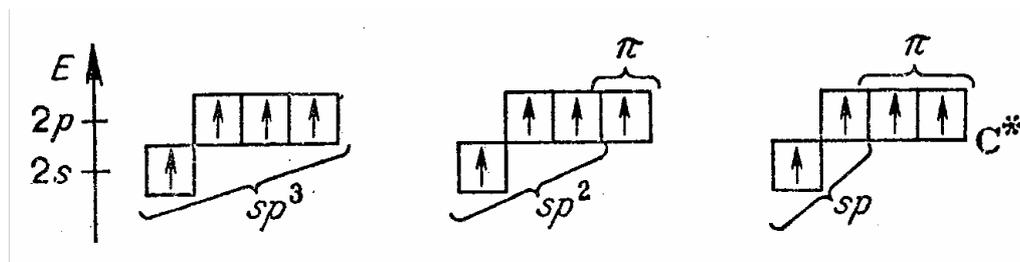
Ковалентные связи с участием атома углерода

Существование большого числа органических соединений в значительной степени обусловлено двумя особыми свойствами атома углерода. Каждый атом углерода может образовывать четыре ковалентных связи и принимать участие в формировании четырех общих электронных пар. Кроме того, атом углерода имеет склонность (более всех других элементов) образовывать гомоядерные связи, давая так называемые углеродные цепи (замкнутые, незамкнутые, разветвленные).

В основном состоянии атом углерода C ($2s^22p^2$) имеет два неспаренных электрона, за счет которых может образовывать только две общие электронные пары. Чтобы иметь возможность принять участие в образовании четырех общих электронных пар, атом углерода должен располагать четырьмя неспаренными электронами. Это достигается переходом атома углерода в возбужденное состояние (C^*) при переносе одного $2s$ -электрона на $2p$ -подуровень.



В возбужденное состояние атом углерода переходит при подводе энергии, называемой *энергией возбуждения* (эта затрата окупается затем энергией образования связей). После возбуждения $2s$ - и $2p$ -АО углерода гибридизуются тремя различными способами: sp^3 -гибридизация (тетраэдрическое расположение осей четырех гибридных АО); sp^2 -гибридизация (тригональное расположение осей трех гибридных АО); sp -гибридизация (линейное расположение осей двух гибридных АО).



При sp^2 - и sp -гибридизации только три или две АО углерода участвуют в образовании σ -связей. Оставшиеся АО углерода (и электроны в них) имеют возможность формировать π -составляющие многократных связей углерод–углерод. В связи с вышеизложенным, уместно напомнить, что *кратность химической связи* – это число общих электронных пар, образующих химическую связь между двумя атомами.

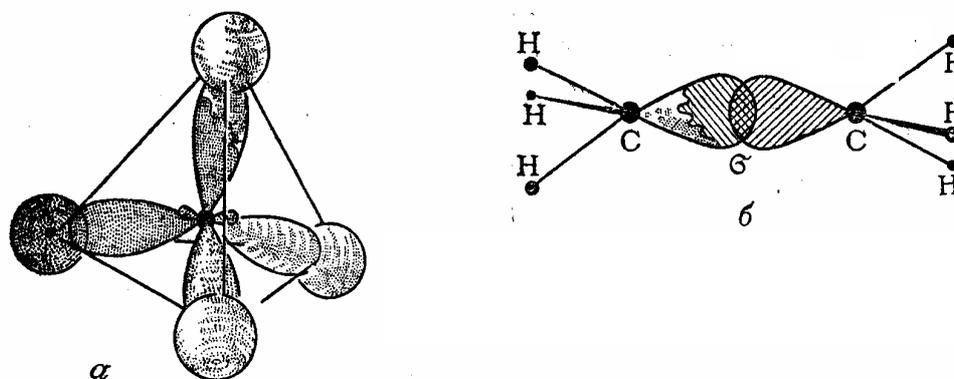


Рис. 4.19. Образование четырех σ -связей sp^3 -гибридными орбиталями атома углерода: *a* – молекула метана; *б* – молекула этана

Правильность этой модели образования четырех ковалентных связей (четырех σ -связей при sp -гибридизации, трех σ - и одной π -связи при sp^2 -гибридизации) подтверждается не только составом и геометрической формой молекул соединений углерода, но и четырехвалентным состоянием атома углерода в образуемых им простых веществах (алмаз, графит).

Примеры образования химических связей в соединениях углерода с тремя типами гибридизации орбиталей его атомов.

1. В молекуле метана CH_4 атом углерода (sp^3 -гибридизация) находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов водорода (рис. 4.19, *a*); в ней формируются четыре σ -связи углерод–водород.

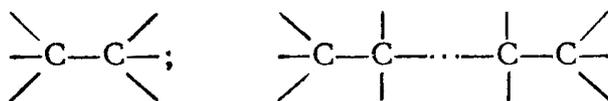
Как известно, метан – это простейшее из органических соединений углерода, он не содержит связей углерод–углерод.

2. В молекуле этана C_2H_6 атом углерода (sp^3 -гибридизация) так же, как и в молекуле метана CH_4 , находится в тетраэдрическом окружении, но образует два химически разных вида связей – три σ -связи C – H и одну σ -связь C – C (рис. 4.19, *б*). Три sp^3 -гибридных АО углерода перекрываются

ся (или создают соответствующие связывающие МО) с тремя $1s$ -АО водорода, а четвертая sp^3 -образует чисто ковалентную одинарную связь С – С с другим атомом углерода в том же состоянии.

Этан представляет собой второй (после метана) член гомологического ряда алканов – насыщенных ациклических углеводородов.

Одинарная связь углерод–углерод изображается так:



Цепь из одинарно-связанных атомов углерода может состоять из различного числа атомов.

3. В молекуле этилена C_2H_4 атом углерода (sp^2 -гибридизация) находится в тригональном (треугольном) окружении и образует две σ -связи С – Н и одну σ - π связь С=С (рис. 4.20). Две sp^2 -гибридные АО углерода перекрываются с двумя $1s$ -водорода, формируются две σ -связи С – Н. Третья sp^2 -гибридная орбиталь одного атома углерода и такая же орбиталь другого атома углерода образуют σ -составляющую, а негибридные p -орбитали тех же атомов – π -составляющую двойной связи С=С.

Этилен – начальный член гомологического ряда алкенов – цепеобразных углеводородов, содержащих одну двойную связь С = С.

Двойные связи изображаются так:

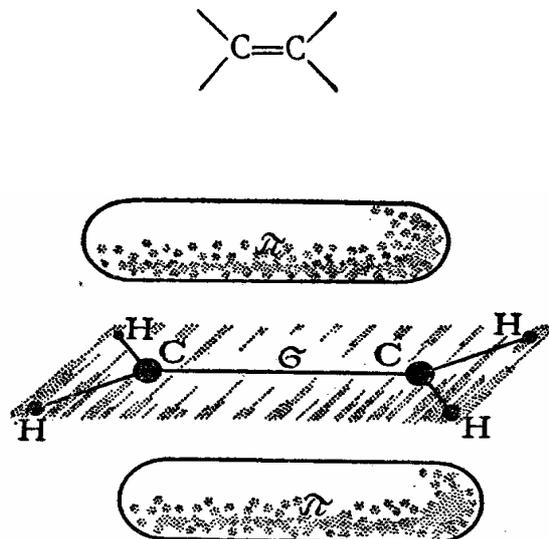


Рис. 4.20. Образование двойной связи углерод–углерод в молекуле этилена

Разделение двойной связи на σ - и π -составляющие условно, хотя вклад σ -составляющей в общую энергию двойной связи (см. ниже) считается более

высоким, чем вклад π -составляющей. Распространенное в литературе прошлых лет представление о двойной связи как сумме двух одинарных связей на практике не подтверждается.

4. В молекуле ацетилена C_2H_2 атом углерода (sp -гибридизация) находится в линейном (дигональном) окружении и образует одну σ -связь $C - H$ и одну σ, π, π -связь $C \equiv C$ (рис. 4.21). Одна sp -гибридная атомная орбиталь углерода перекрывается с $1s$ -АО водорода и формируется σ -связь $C - H$. Вторая sp -гибридная орбиталь одного атома углерода и такая же орбиталь второго атома углерода образует σ -составляющую, а негибридные p -орбитали тех же атомов – две π -составляющие *тройной связи* $C \equiv C$.

Ацетилен – начальный член гомологического ряда алкинов – цепеобразных углеводородов, содержащих одну тройную связь $C \equiv C$.

Тройную связь изображают так:

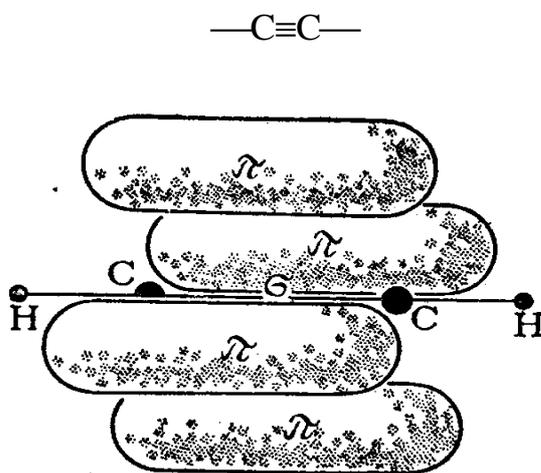


Рис. 4.21. Образование тройной связи углерод–углерод в молекуле ацетилена

Как и для двойной связи, разделение тройной связи на σ - и π -составляющие условно; существовавшее в старой литературе рассмотрение тройной связи как суммы трех одинарных связей неправомерно.

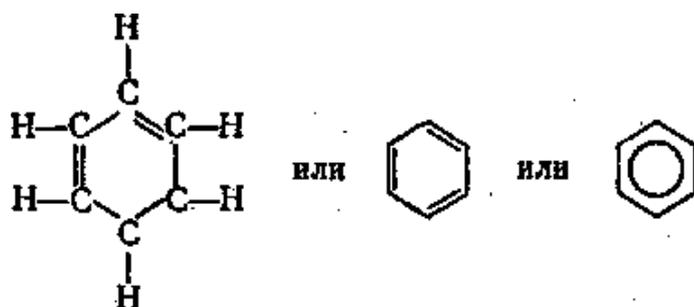
Энергия одинарной, двойной и тройной связей углерод–углерод в органических соединениях имеет значения 346, 602 и 835 кДж/моль соответственно.

Для органических соединений, которые обладают только одинарными σ -связями углерод–углерод, например метана и этана, характерны *реакции замещения*. К реакциям присоединения без разрыва связи $C - C$ (в этане и других гомологах метана) такие вещества не способны.

Для органических соединений, которые содержат двойные (σ, π -) и тройные (σ, π, π -) связи углерод–углерод, например этилена и ацетиле-

на, характерны *реакции присоединения* по месту разрыва π -составляющих кратных связей (σ -составляющая, как более устойчивая, при этом сохраняется). Реакции замещения для этих веществ также возможны.

В органических соединениях углерод может находиться также в особом состоянии, называемом ароматическим состоянием. Это совершенно особый вид связывания атомов углерода в плоские циклы (замкнутые цепи), в которых все атомы цикла участвуют в образовании единой π -электронной системы – *делокализованные орбитали*, примером которых может быть простейшее ароматическое соединение – бензол C_6H_6 , который содержит шесть атомов углерода, связанных друг с другом в цикл (бензольное кольцо) и который можно рассматривать, как *резонансный гибрид* (т.е. результат смешивания) двух структур. Каждая структура образована в результате перекрывания p -орбиталей трех пар соседних атомов. Разумеется такое перекрывание приводит к образованию π -связей.



Каждый атом углерода находится в sp^2 -гибридизации (называют sp^2 -ароматическая гибридная), поскольку имеет три связанных с ним партнера – атом Н и два других атома С; образуются три σ -связи – одна С—Н и две С—С (рис. 4.22, а).

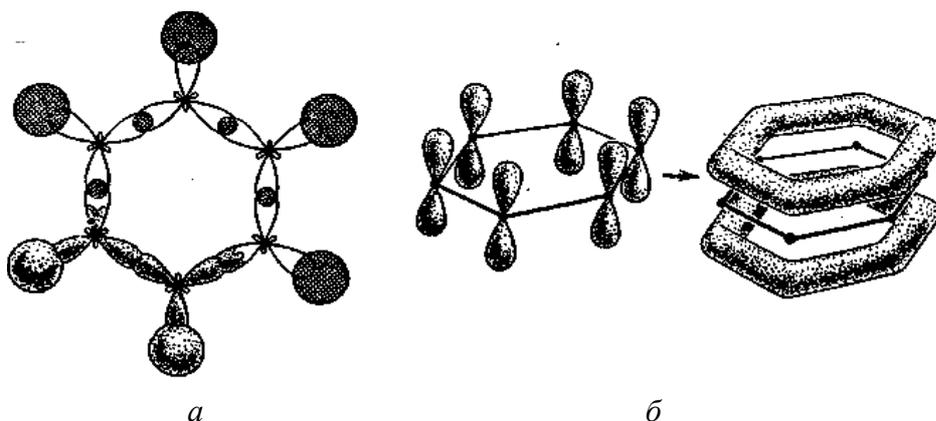


Рис. 4.22. Образование в молекуле бензола: а – двухцентровых σ -связей; б – многоцентровых π -связей

У каждого атома углерода в sp^2 -гибридизации имеется еще одна,

негибридная $2p$ -орбиталь с неспаренным электроном, которая может образовать π -связь. Ось такой p -орбитали расположена перпендикулярно плоскости осей орбиталей, формирующих σ -связи (рис. 4.22, б). В отличие от молекулы этилена, при образовании которой π -связи формируются между двумя атомами углерода, в молекуле бензола все шесть $2p$ -орбиталей комбинируются вместе, образуя общую для них связывающую молекулярную π -орбиталь, а шесть электронов объединяются в π -электронный секстет. Граничная поверхность такой орбитали (поровну над и под плоскостью σ -связей) также показана на рис. 4.22, б.

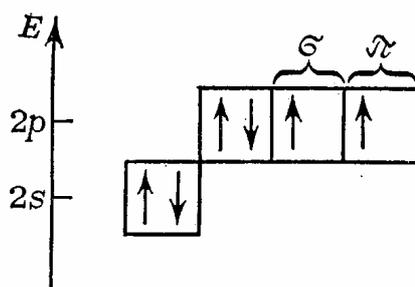
Метод молекулярных орбиталей всегда рассматривает образование связей как обобществление электронов в объеме пространства, включающем все ядра атомов данной молекулы. Особенно это верно для образования *многоцентровых* π -связей. В молекуле бензола образуется шестичленная молекулярная π -система ($6\bar{e}$ в шестицентрковой π -МО), определяющая свойства всех ароматических соединений.

Плотность π -электронов молекулы C_6H_6 *делокализована* по всем шести ядрам атомов углерода, т.е. по всей молекуле. Образование многоцентровых МО также особенно выгодно в энергетическом отношении, что придает устойчивость всей системе.

Для бензольного кольца характерны реакции замещения. При этом ароматическая система остается неизменной. В реакциях присоединения π -электронный секстет разрушается, из-за чего каждый электрон становится способным к образованию дополнительной σ -связи, что выше уже отмечалось для этилена и ацетилен.

Ковалентные σ , π -связи в многоатомных молекулах неорганических соединений

Среди элементов, атомы которого не являются центральными в молекулах неорганических соединений, наиболее распространенный кислород. Атом кислорода O ($2s^2 2p^4$) имеет на $2p$ -подуровне два неспаренных электрона, один из которых предназначается для образования σ -связи, а другой – для образования π -связи:



Если молекула содержит два атома, один из которых кислород, например молекула CO, то σ - и π -составляющие связи в этой молекуле являются двухцентровыми. По методу молекулярных орбиталей образование тройной связи углерод–кислород в молекуле CO описывается энергетической диаграммой (рис. 4.23), сходной с диаграммой для молекулы N₂ (см. рис. 4.13), но с учетом разной электроотрицательности партнеров по связи, что подобно диаграмме для HCl (см. рис. 4.8).

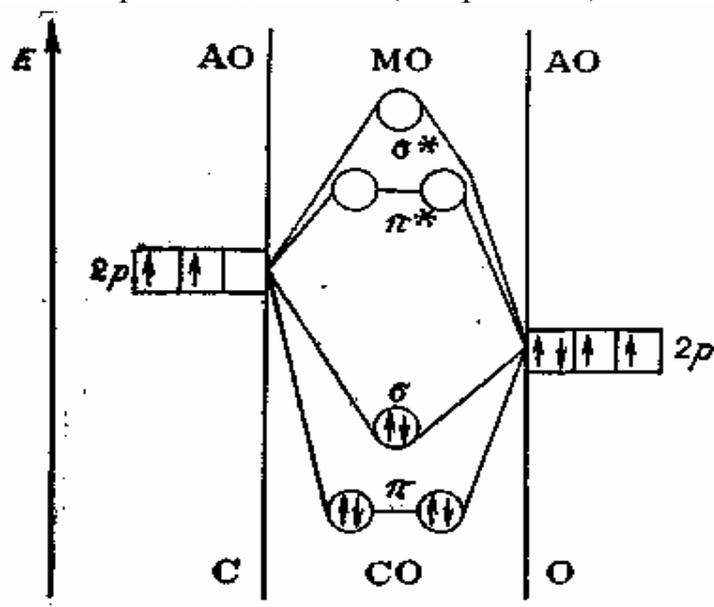
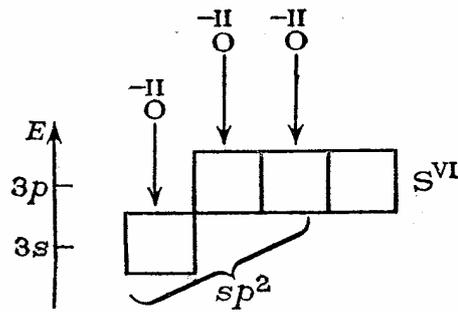


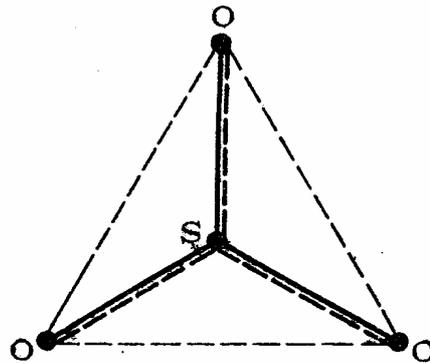
Рис. 4.23. Энергетическая диаграмма образования связи в молекуле CO

Образование связей элемент–кислород в кислородсодержащих соединениях, молекулы которых состоят из трех и более атомов двух разных элементов, практически удобно рассматривать, совмещая метод валентных связей (двухцентровые σ -связи и геометрия молекул) и метод молекулярных орбиталей (многоцентровые π -связи), что иллюстрируется приведенными ниже примерами.

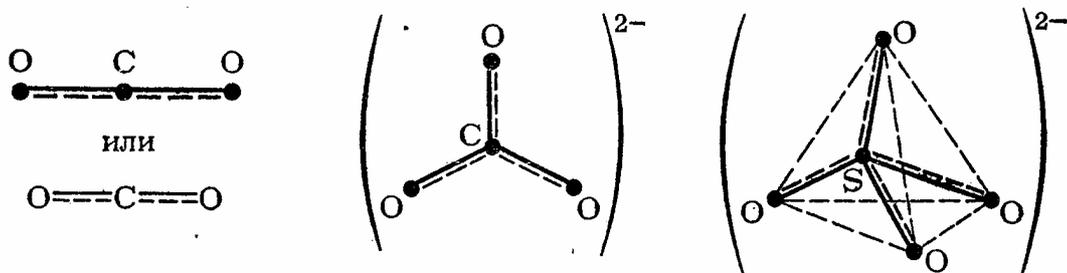
Пример: 1. Формирование связей в молекуле триоксида серы SO₃ устанавливается следующим образом. Принимается во внимание, что степень окисления центрального атома серы в этой молекуле равна +6, и что его внешний энергетический уровень изображается с учетом потери числа электронов, равного степени окисления (для атома S^{VI} потеря всех его валентных электронов $3s^23p^4 \rightarrow 3s^0p^0$). При образовании молекулы SO₃ формируется нужное число σ -связей по донорно-акцепторному механизму, при этом атом S^{VI} будет акцептором электронной пары, а атомы O^{II} ($2s^22p^6$) – донорами:



Отсюда следует, что молекула триоксида серы имеет тригональную форму, но, помимо трех σ -связей сера-кислород, образуется четырехцентровая π -молекулярная система, которую изображают пунктиром вдоль линии σ -связи (наглядное отражение делокализации π -электронов):

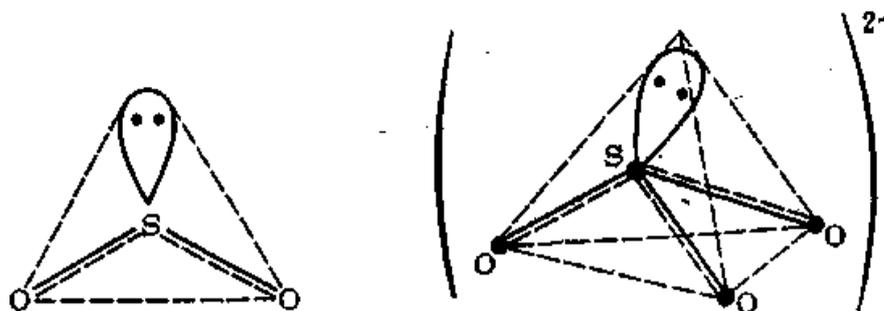


Аналогично устанавливается линейное строение CO_2 (sp -гибридизация орбиталей атома O), а также геометрия кислородсодержащих анионов, например карбонат-ионов CO_3^{2-} (sp^2 -гибридизация орбиталей атома C) и сульфат-ионов SO_4^{2-} (sp^3 -гибридизация орбиталей атома S):



Не всегда все вершины геометрической фигуры заняты боковыми атомами. Такими примерами являются также диоксид серы SO_2 и сульфит-ион SO_3^{2-} . Они содержат атом S^{IV} ($3s^2 3p^2$), который на валентном уровне содержит *неподеленную* пару электронов. Эта пара электронов

занимает одну из гибридных орбиталей атома S^{IV} (в состоянии sp^2 -гибридизации для SO_2 и sp^3 -гибридизации для SO_3^{2-}). Геометрические формы этих частиц следующие:



В отличие от SO_3 и SO_4^{2-} , имеющих соответственно завершённую тригональную и тетраэдрическую формы (все вершины многогранников заняты атомами кислорода), SO_2 и SO_3^{2-} обладают *незавершённой* тригональной и тетраэдрической геометрией соответственно. Неподделенные пары электронов на гибридных АО являются реакционноспособными и также могут образовывать химические связи.

Полярность ковалентных связей. Электроотрицательность элементов

Чисто ковалентные связи образуются между атомами одного и того же элемента, например, чисто ковалентной является связь хлор-хлор в молекуле Cl_2 . В таких молекулах распределение электронной плотности, абсолютно симметрично внутри связывающей молекулярной орбитали (см. рис. 4.5), а максимум электронной плотности приходится на середину расстояния между ядрами. По-иному распределяется электронная плотность в ковалентных связях между атомами элементов, имеющих различную электроотрицательность.

Ядро атома более электроотрицательного элемента притягивает электрон сильнее, чем ядро атома менее электроотрицательного элемента, что может быть следствием как различия зарядов ядер атомов этих элементов, так и различия в размерах и степени заполнения электронной оболочки атомов. По этой причине распределение электронной плотности вдоль связи асимметрично, а, следовательно, атом более электроотрицательного элемента приобретает *отрицательный эффективный заряд* (обозначение δ^-), а атом-партнер – *положительный эффективный заряд* (обозначение δ^+). Численно эффективные заряды, реально существующие на связанных атомах, всегда меньше, чем их степени окисления.

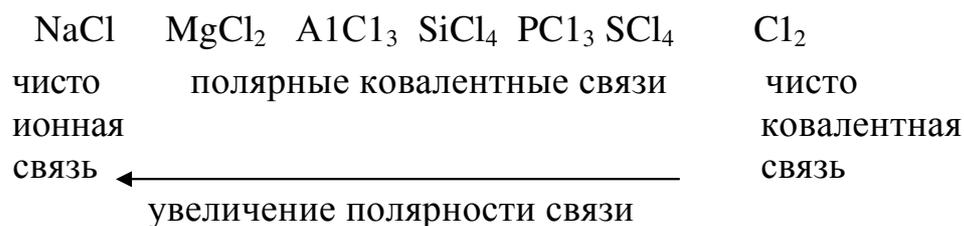
Пример. В молекуле HCl распределение электронной плотности вдоль связи $H-Cl$ таково, что электрический «центр тяжести» отрицательного заряда смещен к атому Cl , а «центр тяжести» положительного заряда – к атому H . В результате на атомах хлора и водорода возни-

кают эффективные заряды δ на атомах, а связь водород–хлор приобретает *частично ионный* характер. В ковалентной молекуле HCl ионный характер связи составляет 17 %, или *полярность связи* равна 17 %.

Ковалентные связи между атомами, несущими некоторый эффективный заряд, называются *полярными ковалентными связями*. Полярность присуща большинству ковалентных связей; степень разделения зарядов вдоль связи может быть различной – от $\delta = 0$ для чисто ковалентной связи до $\delta = 1$ для чисто ионной связи. Полярная ковалентная связь – это ковалентная связь с частичным характером ионной связи.

Атомы, которые образуют полярную ковалентную связь, имеют признак ионов – электрический заряд. Им свойственна также другая важная характеристика ионов – относительная подвижность. Молекулы соединений с полярными связями водород–элемент часто склонны к электролитической диссоциации в растворе; такие вещества называют потенциальными электролитами (см. далее).

Переход от ионной к чисто ковалентной связи можно проследить на следующих соединениях хлора с элементами третьего периода Периодической системы:



Полярность ковалентной связи можно оценить по шкале электроотрицательности (рис. 4.24), предложенной и обоснованной американским химиком Полингом в 1930-х годах.

Электроотрицательность элемента (χ) – это мера притяжения электронов, которую проявляет атом данного элемента, участвующего в ковалентной связи.

На рис. 4.24 приведены значения χ всех элементов главных групп (А-групп), а также для сравнения – значения χ элементов ПБ группы.

Электроотрицательность остальных переходных элементов близка к 1,6, а лантаноидов и актиноидов – к 1,2. Значение χ для наиболее электроотрицательного элемента – фтора условно принято равным 4; для наиболее электроположительных элементов – цезия и франция $\chi = 0,7$. По этим данным определены значения χ для всех других элементов (экспериментальной основой расчетов служили значения энергии разных связей).

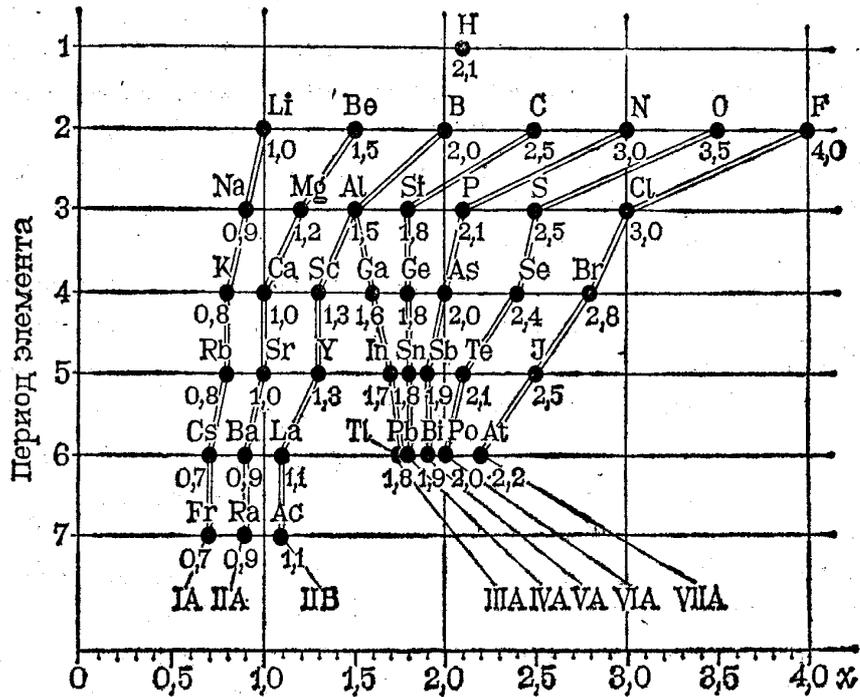


Рис. 4.24. Шкала электроотрицательности по Полингу

Разность значений электроотрицательности элементов, атомы которых образуют ковалентную связь, есть мера полярности химической связи.

Каждой полярной связи отвечает определенная разность значений χ :

Фтороводород HF	$\chi_F = 4,0$	$\chi_H = 2,1$	$\Delta\chi = 1,9$
Вода H ₂ O	$\chi_O = 3,5$	$\chi_H = 2,1$	$\Delta\chi = 1,4$
Трифторид азота NF ₃	$\chi_F = 4,0$	$\chi_N = 3,0$	$\Delta\chi = 1,0$
Хлороводород HCl	$\chi_{Cl} = 3,0$	$\chi_H = 2,1$	$\Delta\chi = 0,9$
Аммиак NH ₃	$\chi_N = 3,0$	$\chi_H = 2,1$	$\Delta\chi = 0,9$
Оксид дихлора Cl ₂ O	$\chi_O = 3,5$	$\chi_{Cl} = 3,0$	$\Delta\chi = 0,5$
Нитрид трихлора Cl ₃ N	$\chi_N = 3,0$	$\chi_{Cl} = 3,0$	$\Delta\chi = 0$
Хлор Cl ₂	$\chi_{Cl} = 3,0$	$\chi_{Cl} = 3,0$	$\Delta\chi = 0$

В этих примерах полярность связей уменьшается; наиболее полярна гетероатомная связь H^{δ+}—F^{δ-}, наименее полярна гетероатомная связь Cl^{δ+}—N^{δ-}, чисто ковалентная связь Cl—Cl неполярна.

Чем больше значение разности $\Delta\chi$, тем сильнее ионный характер связи. По мере увеличения $\Delta\chi$ максимум электронной плотности внутри связывающей молекулярной орбитали все более сдвигается к атомному ядру более электроотрицательного элемента. В предельном модельном случае (на самом деле такого случая быть не может, так как не существует элемент с $\chi = 0$) связывающие электроны полностью переходят на электронную оболочку атома более электроотрицательного элемента и возникает чисто ионная связь.

Полинг составил также шкалу, которая позволяет очень приблизительно оценить степень ионности одинарных ковалентных связей по разности $\Delta\chi$ (табл. 4.2). По этой шкале значение $\Delta\chi = 1,7$ соответствует 50 %-ному разделению зарядов, т.е. такая связь будет наполовину ковалентной, наполовину ионной.

Т а б л и ц а 4.2

Степень ионности ковалентной связи в зависимости от разности электроотрицательности элементов по Полингу

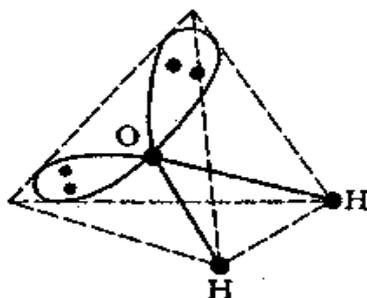
$\Delta\chi$	Степень ионности, %	$\Delta\chi$	Степень ионности, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Полярные молекулы

Все двухатомные двухэлементные молекулы $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ всегда оказываются полярными, поскольку химическая связь в них ковалентная полярная. Однако многоатомные двух- и многоэлементные молекулы могут быть и полярными, и неполярными, так как полярность всей молекулы зависит не только от наличия в ней полярных связей, но и от геометрической формы молекул. Электрические «центры тяжести» отрицательного и положительного зарядов чаще всего не совпадают из-за различного пространственного расположения осей гибридных орбиталей центрального атома. В таких молекулах образуется электрический ди-

поль, который представляет собой систему из разнесенных в пространстве на некоторое расстояние зарядов, небольших по числу и различных по знаку.

Молекулы, представляющие собой электрические диполи, называются *полярными*. Полярной является молекула воды H_2O ; каждая связь в этой молекуле полярна ($\text{H}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$). Геометрия молекулы отвечает дважды незавершенному тетраэдру:



Такая геометрическая форма вызывает разделение в пространстве «центров тяжести» отрицательного и положительного зарядов и образование диполя молекулы воды (рис. 4.25)

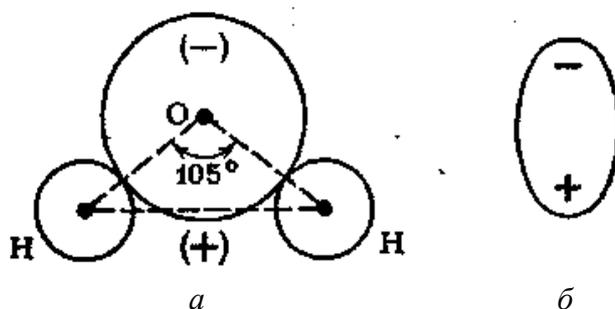


Рис. 4.25. Электрический диполь в молекуле воды: *a* – проекция на плоскости; *б* – условное изображение

Молекула аммиака NH_3 также полярна (её геометрическая форма показана на рис. 4.26, *a*); атом N^{3-} находится в состоянии sp^3 -гибридизации и в одну из вершин направлена неподеленная пара электронов атома азота (незавершенный тетраэдр). В отличие от аммиака молекула тетрахлорида углерода CCl_4 неполярна; атом C^{4+} также имеет sp^3 -гибридизацию орбиталей, что отвечает геометрии правильного тетраэдра (валентный угол $109,5^\circ$, см. рис. 4.26, *б*). Однако и в молекуле NH_3 , и в молекуле CCl_4 каждая связь ($\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{Cl}$) полярна.

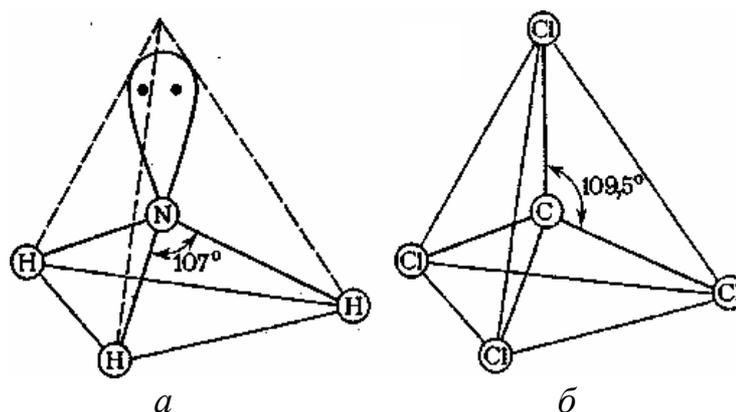


Рис. 4.26. Геометрическая форма молекул: *a* – полярная молекула аммиака; *б* – неполярная молекула тетрахлорида углерода

Образование ковалентной связи при участии неподеленных электронных пар

Образование ковалентной связи можно описать с помощью двух механизмов – равноценного и донорно-акцепторного.

Равноценный механизм предполагает, что общая электронная пара (в методе валентных связей) образуется из неспаренных электронов обоих атомов-партнеров по связи. *Донорно-акцепторный механизм* образования ковалентной связи предполагает, что один из атомов предоставляет для образования связи неподеленную (собственную) пару электронов, а другой атом – вакантную (без электронов) атомную орбиталь. Атом, поставляющий пару электронов в область связывания, – это *донор*; атом, приобретающий часть электронной плотности донорной пары, – это *акцептор*. При образовании ковалентной связи участвующие атомы могут быть, с одной стороны, как нейтральными, так и заряженными, с другой стороны – как свободными, так и уже связанными (т.е. входящими в состав молекул).

После образования связи по донорно-акцепторному механизму уже нельзя указать, какой атом был донором, а какой – акцептором электронной пары.

Пример. Молекула H₂ со связью H—H может образоваться (в рамках метода валентных связей) из двух атомов водорода при обобществлении двух неспаренных электронов (равноценный механизм). Однако тот же результат достигается, если исходными являются заряженные атомы H⁻¹ и H⁺¹. Атом H⁻¹ предоставляет для образования связи H—H свою неподеленную пару электронов 1s², а атом H⁺¹ – вакантную 1s-АО (рис. 4.27).

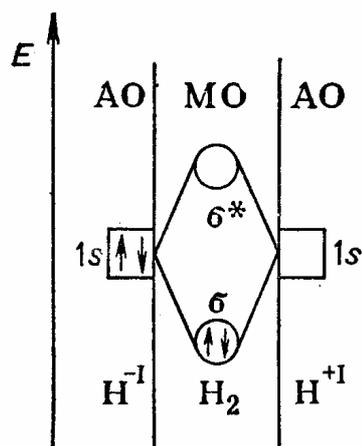
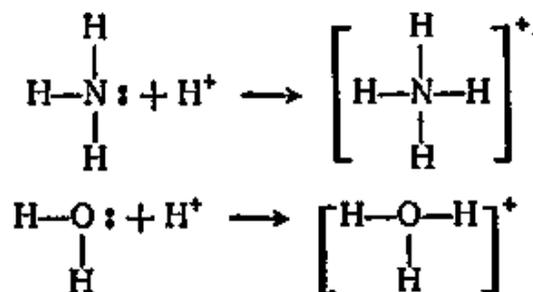


Рис. 4.27. Энергетическая диаграмма образования связи в молекуле H_2 , исходя из атомов H^{-1} и H^{+1}

Неподеленные пары электронов, имеющиеся у центральных атомов многих молекул ($:SCO_2$, $:NH_3$), также могут образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму. Партнером таких центральных атомов должна быть частица (или атом сложной частицы) с недостатком электронов.

Примеры: 1. Молекула SO_2 присоединяет к атому серы по месту ее неподеленной пары атом кислорода ($2s^2 2p^4$) и образует молекулу SO_3 . Геометрическая форма частицы-продукта становится более симметричной (правильный треугольник) по сравнению с незавершенной формой у реагента SO_2 .

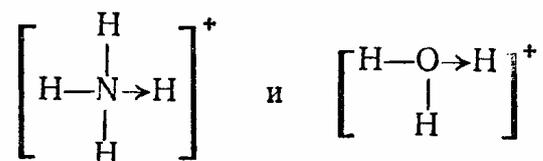
2. Молекула аммиака NH_3 (см. рис. 4.26, а) содержит неподеленную пару электронов у атома азота; молекула воды H_2O также имеет неподеленные пары у атома кислорода. Вместе с активным акцептором – ионом водорода H^+ по донорно-акцепторному механизму образуются катионы аммония NH_4^+ и оксония H_3O^+ :



Форма молекулы NH_3 (незавершенный тетраэдр) становится полностью симметричной в катионе NH_4^+ (правильный тетраэдр); симметричность катиона H_3O^+ также выше, чем у молекулы H_2O . В ионах H_3O^+ и NH_4^+ все атомы водорода неразличимы, т.е. уже нельзя ука-

зять тот атом водорода, который был до образования связи в виде H^+ и служил акцептором электронной пары. Тип гибридизации центральных атомов O^{2-} (в H_3O^+) и N^{3-} (в NH_4^+) остается тем же, что был в молекулах H_2O и NH_3 (sp^3 -гибридизация). Следует отметить, что катион NH_4^+ – это по форме такой же правильный тетраэдр, как и молекула CCl_4 (см. рис. 4.26, б) или молекула метана (см. рис. 4.19, а).

В старой литературе был принят и еще используется способ отмечать связь по донорно-акцепторному механизму образования ковалентной связи стрелкой (в отличие от черты для обозначения ковалентной связи по равноценному механизму), например:



Кроме того, для образовавшейся по донорно-акцепторному механизму ковалентной связи были приняты названия в простых соединениях – *семиполярная*, а в комплексных соединениях – донорно-акцепторная, или *координационная*. Поскольку ковалентные связи, образующиеся по обоим механизмам, по свойствам не различаются, указанные названия применять нецелесообразно.

Ионная связь

Чисто ионной связью называется химически связанное состояние атомов, при котором устойчивое электронное окружение достигается путем полного перехода общей электронной плотности к атому более электроотрицательного элемента.

Чисто ионная связь есть предельный случай ковалентной связи.

На практике полный переход электрона от одного атома к другому атому – партнеру по связи не реализуется, поскольку каждый элемент имеет большую или меньшую (но не нулевую) электроотрицательность, и любая химическая связь будет в некоторой степени ковалентной.

Если степень ковалентности связи достаточно высока, то такая химическая связь является полярной ковалентной связью с той или иной степенью ионности (связь $H^{+0,17} - C^{-0,17}$ – ковалентная связь со степенью ионности 17 %, т.е. со степенью ковалентности 83 %). Если же степень ковалентности связи мала по сравнению со степенью ее ионности, то такая связь считается ионной.

Ионная связь возможна только между атомами *электроположительных* и *электроотрицательных* элементов, находящимися в состоянии разноименно заряженных ионов.

Процесс образования ионной связи позволяет объяснить электростатическая модель, т.е. рассмотрение химического взаимодействия между отрицательно и положительно заряженными ионами.

Ионы – это электрически заряженные частицы, образующиеся из нейтральных атомов или молекул путем отдачи или приема электронов.

При отдаче или приеме электронов молекулами образуются *молекулярные*, или *многоатомные ионы*, например, O_2^+ – катион диоксигенила, NO_2^- – нитрит-ион.

Одноатомные положительные ионы, или одноатомные *катионы*, и одноатомные отрицательные ионы, или одноатомные *анионы*, возникают при химической реакции между нейтральными атомами путем взаимопередачи электронов. При этом атом электроположительного элемента, обладающий небольшим числом внешних электронов (одним – двумя, реже тремя – четырьмя), переходит в более устойчивое состояние одноатомного катиона путем уменьшения числа этих электронов (отдача электронов). Наоборот, атом электроотрицательного элемента, имеющий большое число внешних электронов (от трех до семи), переходит в более устойчивое для него состояние одноатомного иона путем увеличения числа электронов (прием чужих электронов). Одноатомные катионы образуются, как правило, металлами, а одноатомные анионы – неметаллами.

При передаче электронов атомы металлического и неметаллического элементов стремятся сформировать вокруг своих ядер устойчивую конфигурацию электронной оболочки. Атом неметаллического элемента создает вокруг своего остова внешнюю оболочку последующего благородного газа (*электронный октет*), тогда как атом металлического элемента после отдачи внешних электронов получает устойчивую октетную конфигурацию предыдущего благородного газа.

Пример. Атом натрия Na (IA группа, электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) имеет один внешний электрон (электрон третьего энергетического уровня), а атом хлора Cl (VIIA группа, электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) – семь внешних электронов. При переходе от атома натрия Na внешнего $3s$ -электрона к атому Cl (рис. 4.28) электронная оболочка атома хлора становится внешней электронной оболочкой атома аргона ($3s^2 3p^6$), а электронная оболочка натрия – внешней оболочкой атома неона ($2s^2 2p^6$), так как на третьем энергетическом уровне натрия не остается ни одного электрона. При этом атом натрия теряет один отрицательный заряд и становится катионом Na^+ , а атом хлора приобретает этот заряд и становится анионом Cl^- .

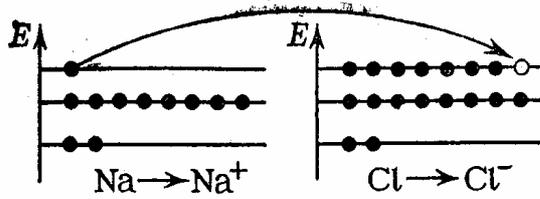
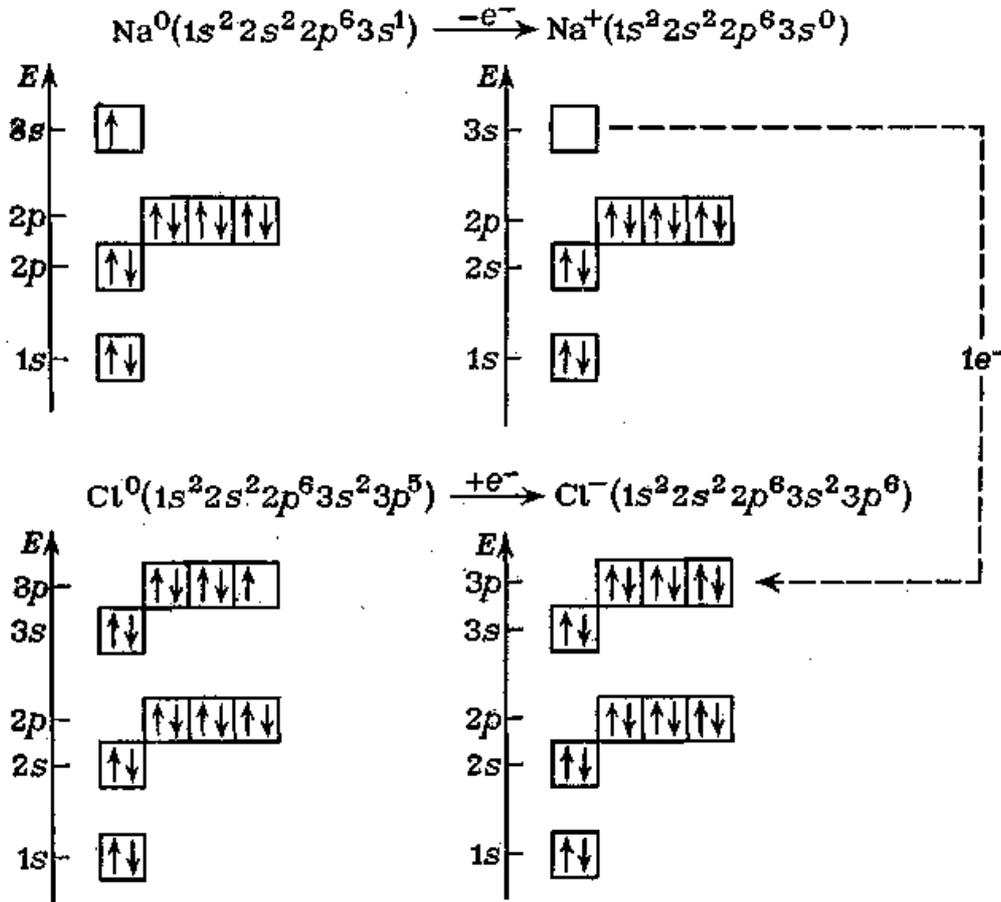


Рис. 4.28. Переход электрона от атома Na к атому Cl с образованием ионов Na^+ и Cl^-

Оценка зарядов на атомах натрия и хлора в состоянии ионов следует из сравнения числа протонов в их ядрах и общего числа электронов на их оболочках:

	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$	$\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$
Ядро	$11 p^+$	$17 p^+$
Оболочка	$11 e^-$	$18 e^-$

В рамках орбитальной модели атома образование ионов Na^+ и Cl^- объясняется так:



Переход $3s$ -электрона атома натрия на $3p$ -подуровень хлора показан пунктирной стрелкой справа. Третий энергетический уровень имеет еще пять $3d$ -АО, но так как $3d$ -подуровень начинает заполняться только у атомов элементов четвертого периода, он здесь не показан; ион Cl^- находится в промежуточном устойчивом состоянии благородного газа (ns^2np^6).

По методу молекулярных орбиталей образование ионной связи для $NaCl$ с долей ковалентности, равной по приближенной оценке Полинга (см. табл. 4.2) 33 % и по экспериментальным данным ≈ 20 %, можно описать, полагая, что атом Na и атом Cl комбинируют свои $3s$ - и $3p$ -АО, содержащие по одному электрону. Возникает связывающая молекулярная орбиталь, включающая два электрона. Вследствие более высокой электроотрицательности хлора эта связывающая МО расположена на энергетической диаграмме ближе к его атому, чем к атому натрия. Таким образом, электронная плотность на атоме хлора выше на $0,8 \bar{e}$ по сравнению с атомом натрия, т.е. ионная связь в $NaCl$ – это предельный случай ковалентной связи $Na^{1+}-Cl^{1-}$.

Для простоты вместо эффективных зарядов обычно указывают целочисленные заряды ионов ($Na^+)(Cl^-)$, имея в виду, что именно такие ионы образуются при электролитической диссоциации ионного соединения $NaCl$ в водном растворе или в расплаве: $NaCl = Na^+ + Cl^-$.

Для того, чтобы решить, является ли данная связь преимущественно ковалентной или преимущественно ионной (и соответствующим способом интерпретировать свойства соединений), можно прибегнуть к оценке по методу Полинга (см. табл. 4.2). Химическая связь с 50 %-ной ионностью отвечает разности $\Delta\chi = 1,7$; при $\Delta\chi > 1,7$ связь будет по преимуществу ионная, например, как для $NaCl$ ($\Delta\chi = 2,1$). Другие примеры:

	CsCl	BaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃	SnCl ₂	BiCl ₃
$\Delta\chi$	2,3	2,1	1,8	1,5	1,2	1,1

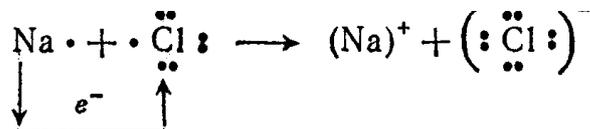
Очевидно, что $CsCl$, $BaCl_2$ и $MgCl_2$ – ионные соединения, остальные хлориды ($AlCl_3$, $SnCl_2$ и $BiCl_3$) – ковалентные. Вместе с тем фториды указанных элементов – ионные соединения:

	CsF	BaF ₂	MgF ₂	AlF ₃	SnF ₂	BiF ₃
$\Delta\chi$	3,3	3,1	2,8	2,5	2,2	2,1

В литературе прошлых лет заряд ионов назывался *ионной валентностью*. Заряд ионов обозначается следующим образом:



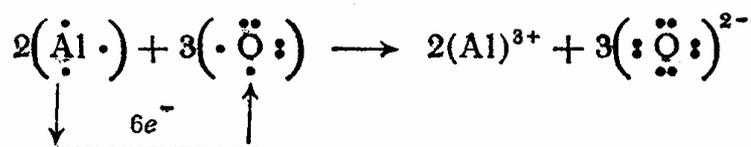
Чтобы изобразить образование ионов в химической реакции между нейтральными атомами, уравнение химической реакции записывают с помощью электронных формул:



При этом следует использовать правило равенства чисел электронов, переданных в реакции:

число отданных электронов должно быть равно числу принятых электронов.

В соответствии с этим правилом подбираются стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции:

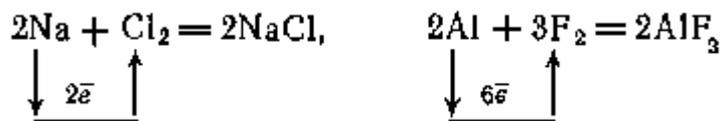


Подробнее такие (окислительно-восстановительные) реакции и подбор коэффициентов в уравнениях описываются в разделе, посвященном окислительно-восстановительным процессам.

Ионные кристаллы

При взаимодействии металлических и неметаллических простых веществ, сопровождающемся отдачей и приемом электронов, образуются *соли*.

Пример:



Ионная связь характерна не только для солей производных бескислородных и кислородсодержащих кислот, типа NaCl , AlF_3 , NaNO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, но и для других классов неорганических веществ – основных оксидов и гидроксидов (типа Na_2O и NaOH), бинарных соединений (типа Li_3N и CaC_2). Между ионами с противоположными по знаку зарядами проявляются электростатические силы притяжения (так называемые *кулоновские силы притяжения*). Такие силы притяжения изотропны, т.е. действуют одинаково во всех направлениях.

В результате расположение ионов в твердых солях упорядочивается в пространстве определенным образом (например, так, как показано на рис. 4.29). Система упорядочено расположенных катионов и анионов называется *ионной кристаллической решеткой*, а сами твердые вещества (соли, основные оксиды и гидроксиды) – *ионными кристаллами*.

Все ионные кристаллы имеют солеобразный характер.

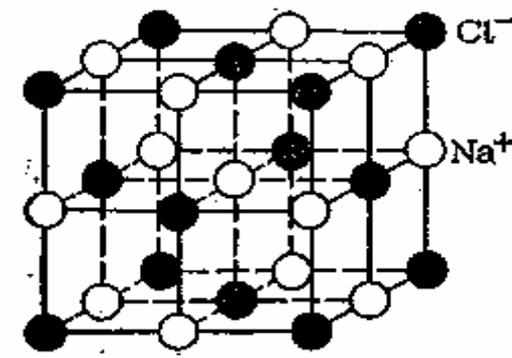


Рис. 4.29. Ионная кристаллическая решетка хлорида натрия

Под солеобразным характером понимается определенный набор свойств, отличающих ионные кристаллы от кристаллических веществ с другими типами решеток. Разумеется, не все ионные решетки характеризуются таким расположением ионов в пространстве, как в решетке NaCl (см. рис. 4.29), где каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- (и наоборот). Число ионов-соседей с противоположным зарядом может быть и иным, однако чередование катионов и анионов в пространстве является обязательным для кристаллов. Вследствие того, что кулоновские силы притяжения распространяются одинаково по всем направлениям, ионы в узлах кристаллической решетки связаны относительно прочно, хотя каждый из ионов не зафиксирован неподвижно, а непрерывно совершает тепловые движения вокруг своего положения в решетке. Поступательное движение ионов вдоль решетки отсутствует, поэтому все вещества с ионными связями при комнатной температуре – твердые кристаллические вещества. Амплитуда тепловых колебаний может быть увеличена нагреванием ионного кристалла, которое приводит в итоге к разрушению решетки и переходу твердого вещества в жидкое состояние (при температуре плавления). Температура плавления (т. пл.) ионных кристаллов относительно высока, а температура кипения (т. кип.), при которой совершается переход жидкого вещества в самое неупорядоченное, газовое состояние, имеет очень большие значения.

Пример.

	NaCl	NaOH	KBr	BaF ₂	BaCl ₂
т. пл., °C	801	321	734	1368	961
т. кип., °C	1465	1390	1380	2260	2050

Многие соли, особенно многовалентные, комплексные, а также соли органических кислот могут разлагаться при температурах (т. разл.) более низких, чем т. кип. и даже т. пл.

Типичным свойством многих соединений с ионной связью (которые не взаимодействуют с водой или не разлагаются до плавления) является их способность к диссоциации на составляющие ионы: вследствие подвижности ионов водные растворы и (или) расплавы ионных кристаллов проводят электрический ток.

В ионных кристаллах отсутствуют связи между отдельными парами ионов; точнее сказать, что все содержащиеся в образце ионного соединения катионы и анионы оказываются связанными.

В ионных кристаллах, построенных из катионов и анионов, молекулы отсутствуют.

Химические формулы ионных веществ передают только соотношение катионов и анионов в кристаллической решетке; в целом образец ионного вещества электронейтрален.

Например, в соответствии с формулой ионного кристалла Al₂O₃ соотношение катионов Al³⁺ и анионов O²⁻ в решетке равно 2:3; вещество электронейтрально – шесть положительных зарядов (2Al³⁺) нейтрализуется шестью отрицательными зарядами (3O²⁻).

Хотя реальных молекул в ионных кристаллах не существует, для единообразия с ковалентными веществами принято с помощью формул типа NaCl и Al₂O₃ передавать состав условных молекул, следовательно, характеризовать ионные вещества определенными значениями относительной молекулярной массы. Это тем более оправдано, поскольку переход от ковалентной связи к ионной происходит постепенно и имеет лишь условную (по Полингу) границу с $\Delta\chi = 1,7$.

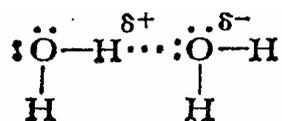
Относительная молекулярная масса веществ с ионной связью находится сложением относительных атомных масс соответствующих элементов с учетом числа атомов каждого элемента.

Пример. Относительная молекулярная масса Al₂O₃ составляет:

Относительная атомная масса 2 (Al)	2 · 26,982
Относительная атомная масса 3 (O)	3 · 15,999
	<hr/>
	101,961 ≈ 101,96

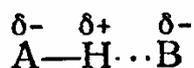
Водородная связь

Атомы водорода, которые ковалентно связаны с атомом элемента, имеющего высокую электроотрицательность (чаще всего F, O, N, а также Cl, S и C), несут на себе относительно высокий эффективный заряд. Вследствие этого такие атомы водорода могут электростатически взаимодействовать с атомами указанных элементов. Так, атом $H^{\delta+}$ одной молекулы воды ориентируется и соответственно взаимодействует (что показано тремя точками) с атомом $O^{\delta-}$ другой молекулы воды:



В твердой воде (лед) каждый атом O тетраэдрически окружен четырьмя атомами H (два из них связаны ковалентно, два других – электростатически); получается соответствующая кристаллическая решетка льда (см. далее). В жидкой воде практически отсутствуют свободные молекулы H_2O , которые за счет электростатического взаимодействия указанного типа объединяются в агрегаты $(H_2O)_n$; при комнатной температуре среднее значение n равно 4. Этим объясняется меньшая летучесть воды (т. кип. $+100\text{ }^\circ\text{C}$), чем у ее аналогов, в частности, у сероводорода H_2S (т. кип. $-60\text{ }^\circ\text{C}$).

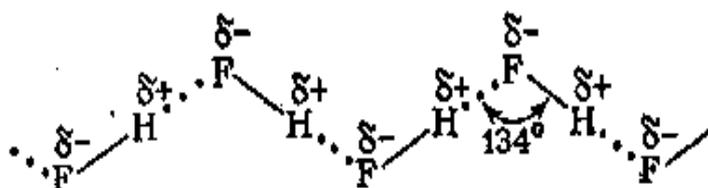
Связи, образуемые атомом H, находящимся между двумя атомами электроотрицательных элементов, называются *водородными*:



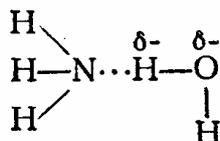
Энергия ковалентной составляющей водородной связи A—H имеет значение порядка 10^2 кДж/моль (F—H 565, O—H 459, N—H 386 кДж/моль), а электростатическая составляющая – порядка 10 кДж/моль (т.е. она намного менее прочная). Однако силы Ван-дер-Ваальса значительно слабее (≈ 1 кДж/моль), чем электростатическая составляющая водородной связи.

Примеры агрегации молекул за счет водородных связей.

1. Образование зигзагообразных цепей в жидком фтороводороде HF



2. Образование гидрата аммиака $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ при растворении аммиака в воде:



Водородные связи имеют большое значение в химии белка. Многочисленные процессы обмена в живых организмах обуславливаются достаточными (хотя и небольшими) значениями энергии электростатических составляющих водородной связи; они легко образуются и легко разрушаются. Водородные связи, возникающие между соседними цепными молекулами в полимерах, повышают прочность материалов, особенно химических волокон.

Электростатическая модель образования водородных связей верна только в первом приближении, поскольку энергетически дополнительное связывание атома водорода должно иметь химическую природу. Метод валентных связей не может объяснить образование дополнительной связи атома Н, так как атом водорода одновалентен. Метод молекулярных орбиталей в его многоцентровом варианте дает следующее объяснение образования водородной связи. При сближении атома Н, ковалентно связанного с атомом электроотрицательного элемента $\text{A}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, с другим атомом также электроотрицательного элемента $\text{B}^{\delta-}$ возникает трехцентровая связывающая молекулярная орбиталь, пребывание в которой электронной пары атома $\text{B}^{\delta+}$ более выгодно, чем на атомной орбитали этого же атома.

Металлическая связь

Металлы и сплавы металлов кристаллизуются в форме *металлических решеток*. Узлы в металлической решетке заняты положительными ионами металлов (атомными остовами металлов). Все металлы, за редкими исключениями, кристаллизуются в одном из трех типов решеток, строение которых показано на рис. 4.30. При кубической плотнейшей упаковке атомных остовов формируется гранцентрированная решетка (рис. 4.30, а); при гексагональной плотнейшей упаковке – гексагональная решетка (рис. 4.30, б). Кристаллы щелочных металлов, бария и некоторых переходных металлов образуют объемно центрированную кубическую решетку (рис. 4.30, в). Названия решеток соответствуют упаковке атомных остовов в вершинах и серединах граней элементарного куба (рис. 4.30, а), в виде гексагональной призмы (рис. 4.30, б) и в вершинах и геометрическом центре элементарного куба (рис. 4.30, в).

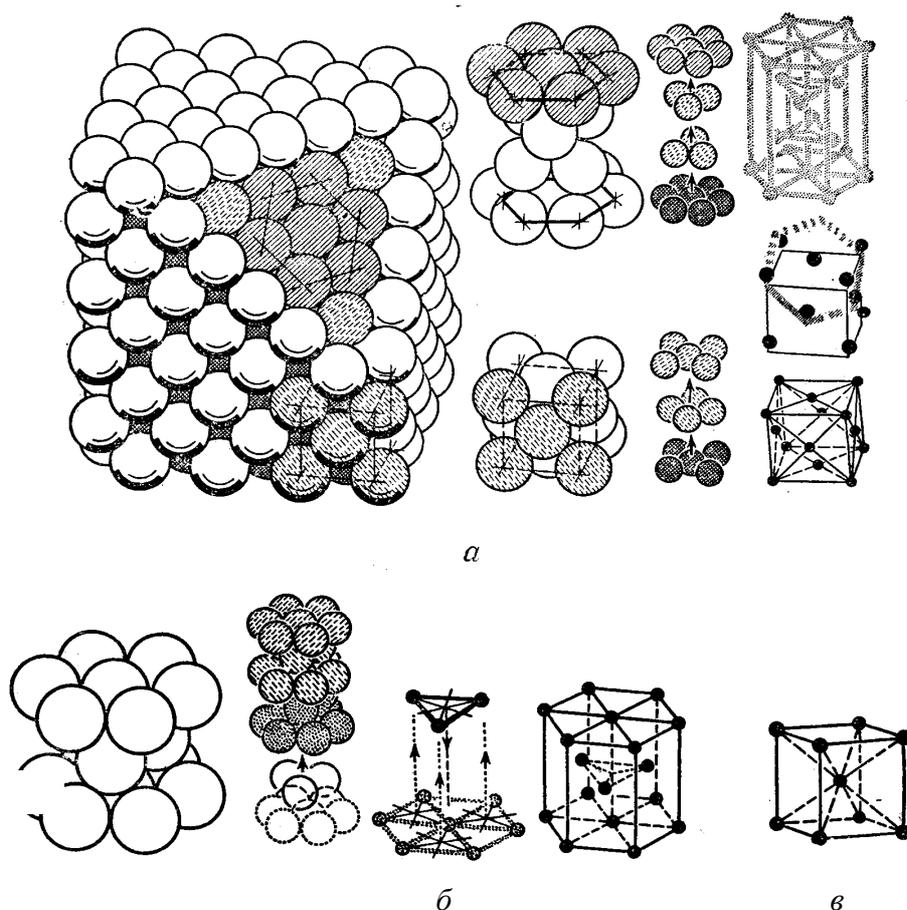


Рис. 4.30. Металлические кристаллические решетки: *a* – гранецентрированная кубическая решетка с кубической плотнейшей упаковкой; *б* – гексагональная решетка с гексагональной плотнейшей упаковкой; *в* – объемно центрированная кубическая решетка

Заполнение гранецентрированной кубической и гексагональной решеток атомными остовами является максимально возможным при данных геометрических размерах атомных остовов металлов, поэтому такие виды упаковок атомов называются *плотнейшими*. Плотнейшим упаковкам атомов соответствует и максимальное *координационное число* решетки, т.е. число ближайших соседей, окружающих данный атомный остов в пространстве. Для кубической и гексагональной плотнейших упаковок координационное число равно 12 (что легко определить по рис. 4.30, *a* и *б*); в объемно центрированной кубической решетке координационное число равно 8 (рис. 4.30, *в*).

Валентные электроны, отделившиеся от атомов металлов и оставившие в узлах решетки соответствующие атомные остовы (катионы), более или менее свободно перемещаются в пространстве между катионами и обуславливают металлическую электрическую проводимость металлов. По аналогии с молекулами газообразного вещества, совершающи-

ми хаотическое движение, подвижные электроны рассматривают как *электронный газ* в металле.

Устойчивость металлической решетки обеспечивается наличием электростатического притяжения между положительно заряженными атомными остовами и отрицательно заряженными подвижными электронами. Связывающие кулоновские силы действуют на все соседние атомные остовы равномерно и поэтому они менее прочные, чем силы направленного химического связывания в атомных кристаллических решетках. Вследствие этого большинство металлических простых веществ, в отличие от алмазоподобных веществ, имеет относительно низкие температуры плавления.

Пример.

	Cs	Na	Sn	Pb	Al	Ba	Ag	Cu	Fe
т. пл., °С	29	98	232	328	660	727	962	985	1539

(важнейшие исключения: Мо – 2620, Re – 3190, W – 3387 °С).

Подобно атомам в атомных решетках и ионам в ионных решетках, катионы в металлических решетках, не обладающие поступательным движением, постоянно совершают колебания вокруг положения узлов решетки. Амплитуда этих колебаний при нагревании возрастает, и при достижении температуры плавления металла решетка разрушается. Температура плавления металлов, как правило, возрастает с увеличением числа валентных электронов в их атомах и с уменьшением расстояния между атомными остовами в решетке – параметра решетки, обозначаемого a .

Натрий плавится при более высокой температуре, чем калий, вследствие меньшего значения параметра a , кальций плавится при значительно более высокой температуре, чем калий, в основном по причине удвоенного числа валентных электронов (параметры их решетки почти одинаковы).

	\bar{e}	a , м	т. пл., °С
<i>Пример.</i> Натрий Na	1	$4,3 \cdot 10^{-10}$	98
Калий K	1	$5,3 \cdot 10^{-10}$	64
Кальций Ca	2	$5,5 \cdot 10^{-10}$	842

От упаковки кристаллических решеток зависит пластическая деформируемость (*ковкость*) металлов. Она тем выше, чем больше в металли-

ческой решетке плотнейших шаровых слоев (плоскостей трансляции, т.е. плоскостей параллельного переноса слоев) и чем меньше пустот, тормозящих скольжение слоев. Наименьшая ковкость у металлов с гексагональной решеткой, промежуточная – с объемно центрированной кубической решеткой и наибольшая – с гранецентрированной кубической решеткой.

Пример. При нагревании железа до 911°C низкотемпературная объемно центрированная кубическая решетка (так называемое α -железо) переходит в гранецентрированную кубическую решетку (так называемое γ -железо); по этой причине раскаленное железо значительно легче поддается ковке.

При затвердевании металлических расплавов происходит массовая кристаллизация и возникает одновременно множество мелких кристалликов, они называются кристаллитами. Рост кристаллита протекает в окружении подобных мелких кристаллов; при этом исключается значительное увеличение размеров кристаллитов и поэтому они не видны визуально на изломе металла и образец металла кажется монолитным.

Смеси двух или более индивидуальных металлов называются *сплавами*. В сплавах могут присутствовать в небольших количествах и некоторые неметаллы (C, Si, S). Распространенным методом получения сплавов является совместное нагревание их составных частей до полного расплавления смеси. Однако есть металлы, которые не сплавляются друг с другом в любых отношениях.

Металлические сплавы можно классифицировать так: твердые растворы внедрения; твердые растворы замещения; смеси индивидуальных кристаллов металлов; смеси кристаллов интерметаллических соединений.

В сплавах, представляющих собой *твердые растворы внедрения* (рис. 4.31, а), часть межузельных полостей металлической кристаллической решетки занята атомами другого элемента (например, углерода). Такие примеси часто упрочняют сплав; например, чугун, сталь – железо, содержащее примесные атомы углерода, значительно тверже, чем чистое железо.

В сплавах – *твердых растворах замещения* (рис. 4.31, б) часть атомов основного вещества заменена на атомы примесного элемента. Сплавы, состоящие из смеси индивидуальных кристаллических компонентов, образуются при соблюдении строго определенного соотношения; такие сплавы называются также *эвтектическими смесями*. Эвтектической смесью является широко известный оловянный припой – третник (64 % Sn и 36 % Pb) с т. пл. 181°C .

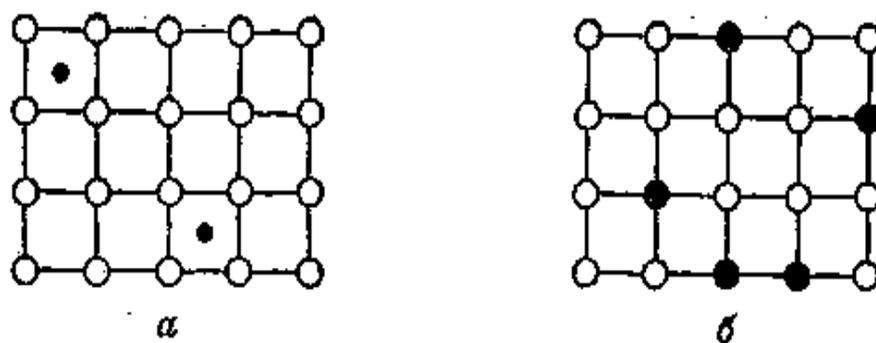


Рис. 4.31. Структура твердых растворов: *a* – внедрения; *б* – замещения, содержащих атомы двух металлических элементов

Сплавляемые металлы могут образовывать между собой химические соединения – интерметаллиды. Например, в бронзе (сплаве на основе Cu и Sn, содержащем также Al, Be, Pb и др.) присутствует интерметаллическое соединение состава Cu_3Sn , а в латуни (сплаве на основе Cu и Zn, содержащем также Al, Mn и др.) – интерметаллид CuZn_8 . Важнейшей составной частью стали является карбид железа Fe_3C (цементит), который также относят к интерметаллическим соединениям. Состав интерметаллидов обычно не отвечает стехиометрической валентности элементов; интерметаллиды – это *нестехиометрические соединения*, составляющие обширный класс неорганических веществ с нестехиометрическим составом. Многие элементы образуют несколько нестехиометрических соединений; так, железо с фосфором дает фосфиды состава Fe_3P , Fe_2P , FeP и FeP_2 . Формулы этих соединений указывают лишь на то, что для кристаллических решеток характерно определенное соотношение компонентов, например в Fe_3C на каждые три атома Fe приходится один атом C.

Проводники, диэлектрики и полупроводники

В кристаллической решетке электроны располагаются на определенных энергетических уровнях так же, как и в атоме. В соответствии с принципом Паули в одном кристалле каждые два электрона (с антипараллельными спинами) находятся в строго определенном энергетическом состоянии.

Следовательно, для множества пар электронов в кристалле должно быть такое же множество энергетических состояний. Поэтому в кристалле вместо отдельных подуровней выделяют группы энергетически близких состояний – *энергетические зоны*. Зоны могут быть отделены одна от другой, но могут и перекрываться (рис. 4.32). Изложенные выше положения составляют основу *зонной теории* электронного строения кристаллов.

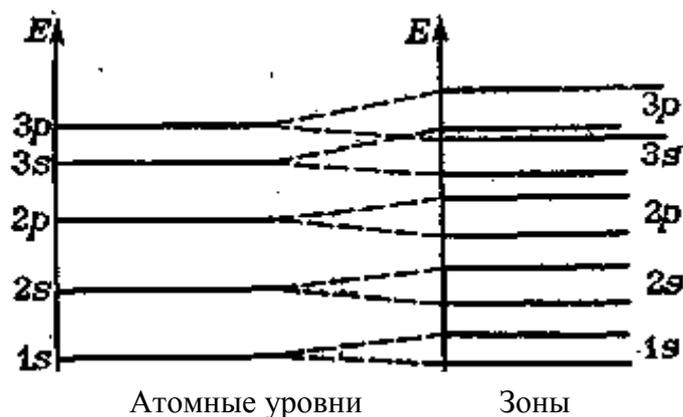


Рис. 4.32. Энергетические зоны в кристалле натрия

На рис. 4. 32 показаны энергетические зоны, характерные для кристалла натрия (зонная модель металла натрия), образующихся из атомных энергетических уровней натрия. Энергетические $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -зоны заполнены $1s^2 2s^2 2p^6$ -электронами каждого атома натрия, $3s$ -зона – валентными $3s^1$ -электронами, а $3p$ -зона остается вакантной.

Зона, в которой находятся валентные электроны, называется *валентной*, а вакантная зона (находящаяся над валентной зоной) – *зоной проводимости*. В кристалле натрия валентной зоной является $3s$ -зона, а зоной проводимости – $3p$ -зона.

В соответствии с зонной теорией электрическая проводимость кристалла обусловлена тем, что, во-первых, в пределах не полностью занятой валентной зоны имеется много свободных энергетических состояний, между которыми возможна миграция валентных электронов, и, во-вторых, валентные электроны способны покинуть валентную зону и переходить в зону проводимости.

Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости протекает почти без затруднений, если эти зоны перекрываются (рис. 4.33, *a*). Такое расположение зон характерно для металлов, которым благодаря этому свойственна электронная проводимость. Поэтому металлы относят к проводникам. Если же между валентной зоной и зоной проводимости имеется очень большой энергетический зазор (рис. 4.33, *б*), называемый в рамках квантово-механических терминов запрещенной зоной, то переход электронов невозможен, и данные вещества будут относиться к **диэлектрикам** (изоляторам).

Обычно диэлектриками являются ковалентные соединения, ионные кристаллы и алмазоподобные неметаллические простые вещества, например триiodид фосфора PI_3 , $NaCl$ и сам алмаз, в отличие от которого графит – проводник.

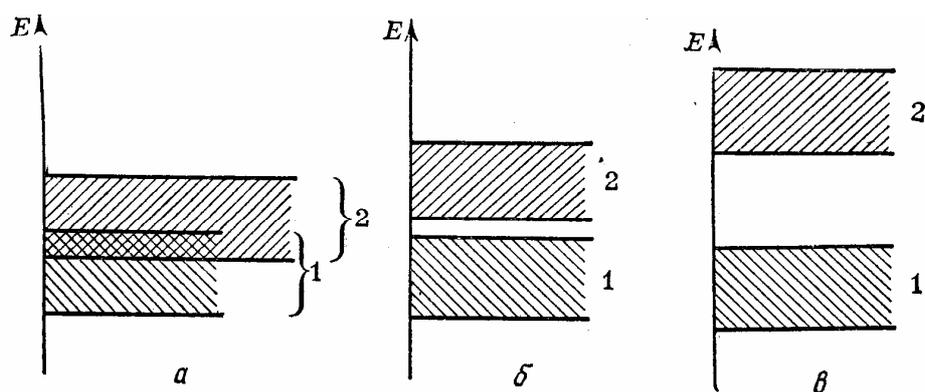


Рис. 4.33. Расположение валентной зоны (1) и зоны проводимости (2): *а* – в проводниках; *б* – полупроводниках; *в* – диэлектриках

Наконец, при наличии малого энергетического зазора (рис.4.33, *б*) валентные электроны, приобретающие под внешним воздействием, например, теплового, светового облучения дополнительную энергию оказываются способными преодолеть запрещенную зону (происходит перескок валентных электронов в зону проводимости). В результате повышается электронная проводимость вещества, что используется в технике (например, в фотодиодах). Вещества, электронное строение которых характеризуется узкими запрещенными энергетическими зонами, называются **полупроводниками**. К ним относятся, в первую очередь, кремний, германий, селен и теллур, а также некоторые соединения, например GaAs, InP, ZnTe.

Электронную проводимость можно создать или увеличить искусственным путем – введением примесных атомов других элементов в основное вещество. Этот процесс называется *легированием полупроводников*. Например, полупроводниковые свойства кремния (атом которого имеет 4 валентных электрона) можно улучшить введением в кристалл примесных соединений бора (3 валентных электрона) или фосфора (5 валентных электронов). Каждый атом фосфора P вводит в кристаллическую решетку кремния один избыточный валентный электрон, а каждый атом бора B как бы выводит один электрон. Недостаток одного электрона соответствует так называемой положительно заряженной «дырке». Это показано на рис. 4.34. «Дырки» ведут себя так, как если бы на их месте находились электроны, но положительно заряженные. Атомы фосфора обеспечивают дополнительную электронную проводимость, и в результате образуется полупроводник *n*-типа; атомы бора создают дырочную проводимость, характерную для полупроводника *p*-типа.

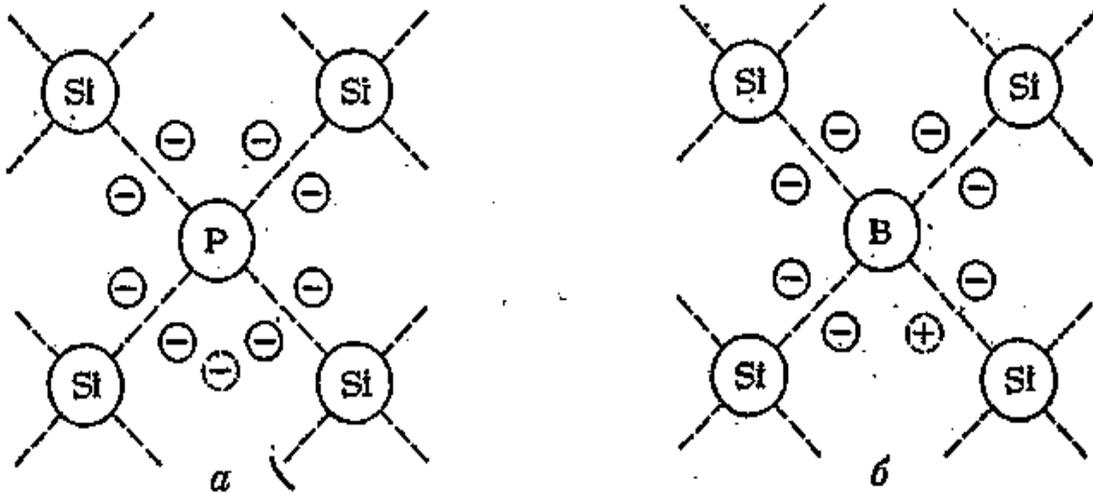


Рис. 4.34. Изображение кристалла кремния с примесным атомом фосфора: *a* – полупроводник *n*-типа или бора; *б* – полупроводник *p*-типа; (–) – избыточный электрон; (+) – положительная «дырка»

Избыточные электроны (например, за счет введения атомов фосфора) находятся на энергетическом уровне, который лежит несколько ниже зоны проводимости основного вещества (например, кремния) и называется донорным уровнем примеси (рис. 4.35, *a*). Ввиду малой ширины запрещенной зоны между донорным уровнем и зоной проводимости примесные электроны легко переходят в последнюю и улучшают свойства полупроводника *n* – типа.

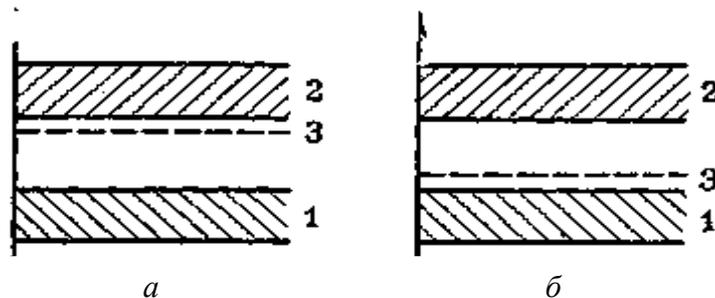


Рис. 4.35. Зонная модель полупроводника, легированного *n*-примесью (*a*) или *p*-примесью (*б*): 1 – валентная зона основного вещества; 2 – зона проводимости основного вещества; 3 – донорный уровень *n*-примеси или акцепторный уровень *p* – примеси

При недостатке электронов, вызванном примесными атомами (например, бора), т.е. при возникновении положительных «дырок», образуется акцепторный уровень примеси (рис. 4.35, *б*). Этот уровень располагается несколько выше уровня валентной зоны основного вещества

(например, кремния). Электроны основного вещества легко переходят на акцепторный уровень, а в валентной зоне появляются дополнительные положительные «дырки», которые заполняются другими электронами.

Такое встречное движение «дырок» и электронов создает электрический ток в полупроводнике *p*-типа.

Путем легирования можно получать полупроводники с заранее заданными свойствами. Полупроводники широко применяются в электронных приборах, с помощью которых преобразуется и передается информация (ЭВМ, лазеры, фото- и термохимические датчики и др.).

Связь в комплексных соединениях

Химия комплексных соединений – один из обширных разделов неорганической химии. Начало изучению комплексных соединений положил швейцарский химик Вернер (1893 г.), который разработал основы координационной теории. Он выделял простые соединения, или соединения первого порядка, как образованные в соответствии со стехиометрической валентностью элементов, и комплексные соединения, или соединения высшего порядка, в которых атомы тех же элементов присоединяют большее число партнеров по связи (атомов или групп атомов). Четкой границы между комплексными и простыми соединениями нет.

Комплексное соединение состоит из разнозаряженных *внешней* и *внутренней сферы* (собственно комплекса); встречаются также нейтральные комплексы. Формулу комплекса записывают в квадратные скобки; в комплексе различают *центральный атом* (заряженный или нейтральный) и другие атомы или группы атомов (заряженные или нейтральные) – *лиганды*, которые связаны с центральным атомом ковалентно по донорно-акцепторному механизму.

Если лиганд образует одну σ -связь с центральным атомом, то число таких лигандов равно координационному числу центрального атома. Заряд всего комплекса определяется суммарным зарядом всех лигандов (если они – ионы) и зарядом центрального атома, выраженным степенью окисления соответствующего элемента.

Центральный атом может быть атомом металла и неметалла.

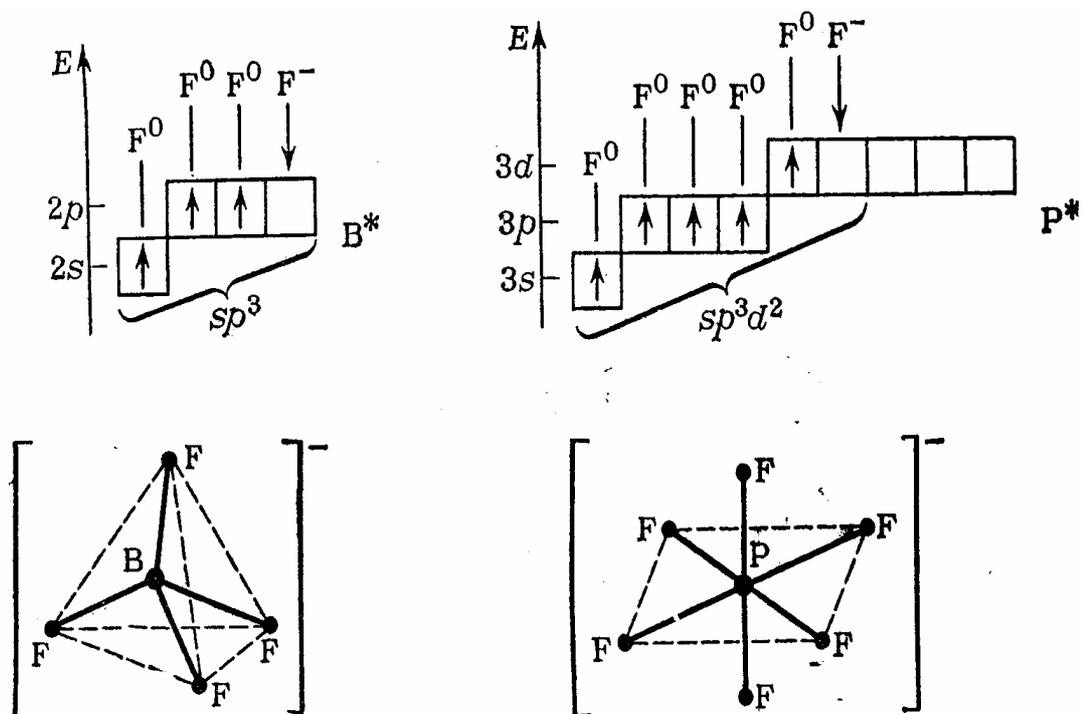
Комплексные соединения с центральными атомами неметаллов. Такие комплексные соединения образуются из молекул простых соединений и дополнительных частиц лиганда.

Примеры. $\text{BF}_3 + \text{F}^- = [\text{BF}_4]^-$; $\text{PF}_5 + \text{F}^- = [\text{PF}_6]^-$

Комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{PF}_6]^-$ существуют в растворе и в узлах кристаллических решеток таких комплексных соединений, как:

$\text{K}[\text{BF}_4]$ – тетрафторборат (III) калия
 $\text{Na}[\text{PF}_6]$ – гексафторфосфат (V) натрия

Орбитальная модель атома и метод валентных связей позволяют объяснить образование этих комплексов следующим образом. Атом бора B ($2s^2 2p^1$) и атом фосфора P ($3s^2 3p^3$) переходят в возбужденные состояния B^* ($2s^1 2p^2$) и P^* ($3s^1 3p^3 3d^1$) и формируют σ -связи по равноценному механизму с тремя и пятью атомами фтора F ($2s^2 2p^5$). Полученные молекулы простых соединений BF_3 и PF_5 присоединяют по одному фторид-иону F^- ($2s^2 2p^6$). Возникают комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{PF}_6]^-$:



Ион $[\text{BF}_4]^-$ имеет тетраэдрическую форму, так как атом бора находится в sp^3 -гибридизации, а ион $[\text{PF}_6]^-$ – октаэдрическую форму, так как атом фосфора находится в $sp^3 d^2$ -гибридизации. Образовавшиеся комплексные ионы устойчивее реакционноспособных исходных молекул BF_3 и PF_5 , поскольку окружение атомов B^{III} и P^{V} в комплексах более симметрично (молекулам BF_3 и PF_5 отвечает тригональная тригонально-бипирамидальная геометрия). Все четыре связи $\text{B}-\text{F}$ в комплексе $[\text{BF}_4]^-$ и все шесть связей $\text{P}-\text{F}$ в комплексе $[\text{PF}_6]^-$ одинаковы.

Тот же вывод дает применение метода молекулярных орбиталей, который рассматривает все общие электронные пары – 4 пары в $[\text{BF}_4]^-$ и 6

пар в $[\text{PF}_6]^-$ как находящиеся на соответственно пятицентровых и семицентровых связывающих молекулярных орбиталях.

Комплексных соединений с центральными атомами неметаллов относительно немного.

Комплексные соединения с центральными атомами металлов. Такие соединения широко известны и распространены. Чаще всего внутренняя сфера в этих комплексных соединениях заряжена, т. е. представляет собой либо комплексный катион, либо комплексный анион. Вместе с какой-либо внешней сферой комплексные ионы образуют комплексные соли.

Как и в формулах простых солей, в формулах комплексных солей вначале (слева) записывают формулу катиона, а затем (справа) – формулу аниона.

Примеры.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааминомеди (II) (ср. CuSO_4)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия (ср. K_3PO_4)

В формуле комплекса символ центрального атома всегда стоит на первом (слева) месте, а формулы лигандов следуют за ним:

	Центральный атом	Лиганды
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Cu^{II}	NH_3
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Fe^{III}	CN^-

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда (степени окисления) центрального атома и всех лигандов.

Большинство металлов, выступающих в качестве центрального атома в комплексах, относится к переходным металлам (элементам побочных групп), таким как:

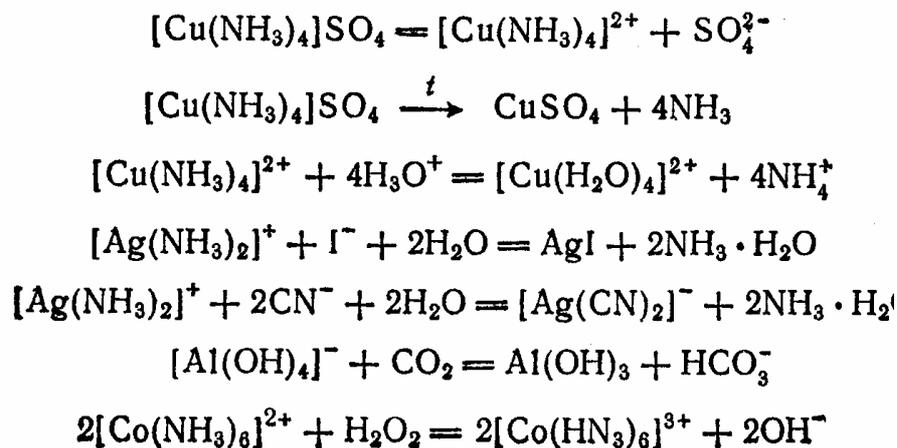
Железо	Медь	Цинк
Кобальт	Серебро	Кадмий
Никель	Золото	Ртуть
Платина		

В качестве лигандов в комплексах с центральными атомами металлов выступают либо нейтральные полярные частицы (молекулы), либо отрицательные ионы (анионы), в первую очередь такие, как:

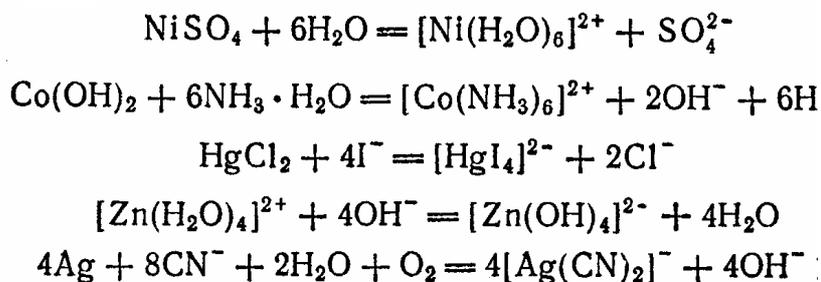
<i>Примеры.</i> Вода H_2O (донорный атом O)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Аммиак NH_3 (донорный атом N)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Хлорид-ион Cl^- , иодид-ион I^-	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$
Гидроксид-ион OH^- , (донорный атом O)	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
Цианид-ион CN^- , (донорный атом C)	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

При электролитической диссоциации комплексных солей в водном растворе многие комплексные катионы или анионы сохраняют свой состав. Однако при определенных условиях (температура, pH раствора, другие реагенты) они могут разлагаться на составные части или образовывать новые комплексы.

Примеры:

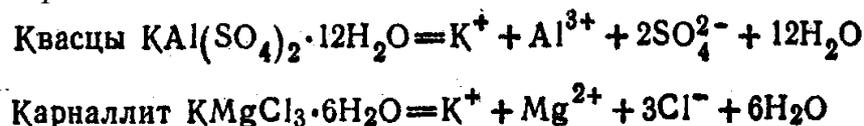


Способы получения комплексных соединений весьма разнообразны; они зависят от свойств элементов, атомы которых являются центральными, и лигандов, а также от устойчивости.



От комплексных соединений следует отличать *двойные соли*, которые в водном растворе диссоциируют на все виды ионов, входящих в их состав.

Примеры.



Формирование химических связей в большинстве комплексов с центральным атомом металла происходит при электростатическом притяжении между положительно заряженным центральным атомом и ион-

ными лигандами или нейтральными лигандами – полярными молекулами, которые ориентируются к центральному ядру отрицательным концом диполя.

Пример. В соединении



четыре молекулы воды в качестве лигандов связываются с атомами Cu^{II} в комплексный катион, а пятая молекула воды с помощью водородной связи присоединена к сульфат-иону.

Ковалентные связи в комплексах возникают при обобществлении неподеленных электронных пар донорных атомов лигандов; центральный атом выполняет функцию акцептора, предоставляя свои атомные орбитали валентных подуровней. Особенно устойчивыми оказались комплексы, в которых оказывается 4, 8, 12 или 16 связывающих электронов, что и соответствуют распространенным координационным числам центральных атомов (2, 4, 6, 8).

Пример. В гексацианоферрат(II)-ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у свободного центрального атома Fe^{II} остается $24\bar{e}$ (из $26\bar{e}$ нейтрального атома Fe); шесть лигандов CN^- за счет шести неподеленных пар электронов донорных атомов C предоставляют для образования шести σ -связей с центральным атомом $12\bar{e}$. В комплексе атом Fe^{II} оказывается имеющим $24\bar{e} + 12\bar{e} = 36\bar{e}$, т.е. он приобретает устойчивую электронную конфигурацию ближайшего последующего благородного газа – криптона Kr ($Z = 36$). По этой причине данный комплекс – пример устойчивого комплекса.

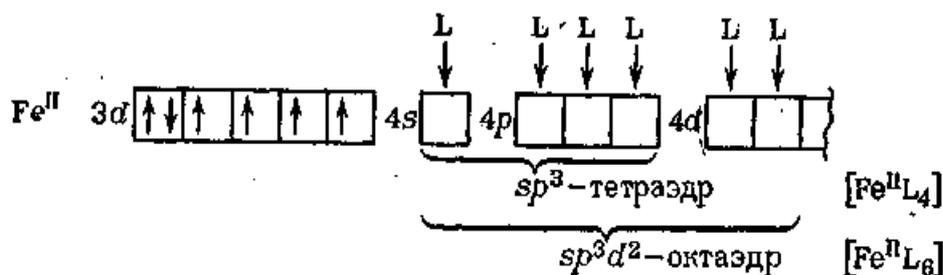
Таким образом, процесс образования химических связей в комплексах протекает через **электростатическое взаимодействие ион-ион или ион-диполь**, т.е. **ковалентного связывания за счет взаимного перекрывания АО лигандов и центрального атома.**

Оба подхода к объяснению устойчивости комплексов как образованием ионной связи, так и образованием ковалентной связи, равным образом применимы. Оба эти подхода приводят к одному выводу – химическая связь в комплексах имеет ту же полярно-ковалентную природу, что и в простых соединениях. Преобладание ионной составляющей в связи обеспечивает относительную подвижность лигандов; такие комплексы малоустойчивы. Высокая степень ковалентности обуславливает высокую прочность связей лигандов с центральным атомом и, как следствие, высокую устойчивость комплексов. Между обоими типами связывания (которые никогда не осуществляются в чистом виде) нет резкой границы, а степень ионности (или степень ковалентности) связей определяется химической природой центрального атома и лигандов.

Примеры образования комплексов с преимущественно электростатическим и с преимущественно ковалентным связыванием. В качестве центрального атома рассматривается железо в степени окисления (2+) и с координационным числом 4 или 6. Каждый лиганд (обозначение L) зани-

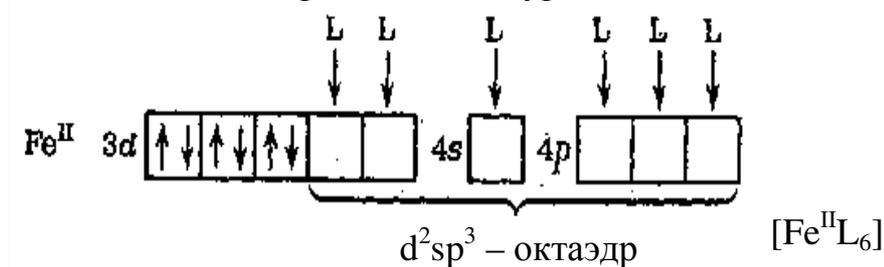
мает вокруг центрального атома одно координационное место. Такие лиганды по современной терминологии называют *монодентатными*, например H_2O , NH_3 и CN^- ; лиганды, занимающие 2, 3 и более координационных мест, называют би-, три- и вообще *полидентатными*, например этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – бидентатный лиганд, так как его молекула имеет два донорных атома N.

Электронная конфигурация атома Fe^{II} может быть следующей (валентные подуровни условно показаны на одной горизонтали):



Нейтральный атом Fe ($3d^64s^2$) при переходе в состояние Fe^{II} ($3d^6$) теряет два внешних электрона ($4s^2$). В результате электростатического приближения четырех или шести лигандов образуются комплексы $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_4]$ или $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_6]$ со слабыми ковалентными связями. Геометрическая форма комплексов будет либо тетраэдрической (sp^3 -гибридизация), либо октаэдрической (sp^3d^2 -гибридизация). Наличие четырех неспаренных электронов у атома Fe^{II} приводит к сильному отталкиванию лигандов и, следовательно, к сильно полярной ковалентной связи $\text{Fe}-\text{L}$.

Лиганды, которые не вызывают спаривания валентных электронов центрального атома, называются лигандами *со слабым* электростатическим полем; к ним относятся, например, F^- , Cl^- , I^- и (часто) H_2O . Такие комплексы, как $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, называются *высокоспиновыми* (много неспаренных электронов), или *внешнеорбитальными* (от атома Fe^{II} в образовании связей принимают участие только атомные орбитали четвертого, внешнего энергетического уровня):



Геометрическая форма комплексов $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_6$ также октаэдрическая, но тип гибридизации иной – d^2sp^3 . Отсутствие неспаренных электронов у атома Fe^{II} приводит к сильному притяжению лигандов, таких как CN^- . Комплексы с отсутствием неспаренных электронов типа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ или ком-

плексы с другими центральными атомами, имеющими малое число неспаренных электронов, называются *низкоспиновыми*, или *внутриорбитальными* (в образовании связей принимают участие орбитали внутреннего энергетического уровня, в данном примере – $3d$ -АО железа).

Участие $(n-1)d$ -АО или nd -АО металла в образовании связей с лигандами характерно, в первую очередь, для элементов побочных групп, хотя встречается и у элементов главных групп (см. выше sp^3d^2 -гибридизации АО фосфора в комплексе $[PF_6]^-$).

Валентность и степень окисления элементов

Термин валентность был введен в химию в 1853 г. английским химиком-органиком Франклендом для обоснования количественных соотношений атомов элементов в химических соединениях. Развитие учения о валентности в большой степени связано с открытием Д.И. Менделеевым Периодического закона (1869 г.). Им была установлена связь между валентностью элемента и его положением в Периодической системе, введено понятие о переменной валентности элементов в их соединениях с кислородом и водородом. Учение о строении атомов и молекул способствовало разработке электронной теории валентности.

Стехиометрическая валентность. Для стехиометрических расчетов, а также для составления химических формул и уравнений необходимо знание количественных соотношений атомов различных элементов, в которых они соединяются или реагирует. Такая информация передается стехиометрической валентностью (часто коротко называют валентность).

Стехиометрическая валентность элемента показывает, со сколькими атомами одновалентного элемента соединяется атом данного элемента.

Одновалентными считаются все элементы, атомы которых в двухэлементных соединениях всегда связаны с одним атомом другого элемента. Примером одновалентного элемента является водород H. Поэтому считается, что стехиометрическая валентность элемента указывает на то, со сколькими атомами водорода соединен один атом рассматриваемого элемента. Так, в HCl хлор – одновалентен, в H₂O кислород – двухвалентен, в NH₃ азот – трехвалентен.

Водородные соединения известны не для всех элементов, но почти все элементы образуют соединения с кислородом O. Кислород считается всегда стехиометрически *двухвалентным* и по составу кислородных соединений других элементов можно определить валентность этих элементов. Считают, что все оксиды можно получить формальным замещением атомов водорода в воде на атомы других элементов. Например, из срав-

нения формул H_2O и Na_2O или H_2O и CaO делают заключение об одновалентности натрия и двухвалентности кальция.

Таким образом, **стехиометрическая валентность элемента определяется числом атомов водорода, которое может быть присоединено или замещено одним атомом данного элемента.**

Многие элементы проявляют несколько стехиометрических валентностей, т.е. они могут образовывать с некоторым другим элементом несколько соединений разного стехиометрического состава.

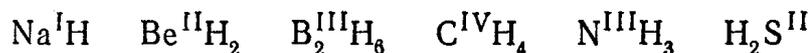
Для описания таких соединений в их названиях необходимо либо указывать валентность этих элементов (римской цифрой без знака «+» или «-»), либо стехиометрический состав. Для соединений металлов предпочтителен первый способ, а для соединений неметаллов – второй.

Примеры.

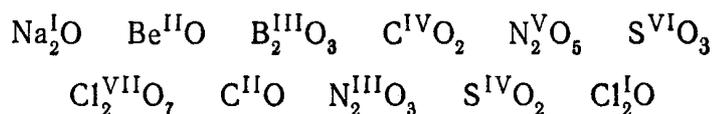
Cu_2O — оксид меди(I), CuO — оксид меди(II)

SO_2 — диоксид серы, SO_3 — триоксид серы

Исходя из принципа, что в химическом двухэлементном соединении валентности элементов взаимно скомпенсированы, путем несложного арифметического расчета можно определить валентность одного элемента, если известен стехиометрический состав соединения и валентность другого элемента. Зная, что водород одновалентен (H^I), можно найти валентность остальных элементов в следующих соединениях:



Аналогично, учитывая двухвалентность кислорода (O^{II}), определяют валентность остальных элементов в оксидах:



Если известны стехиометрические валентности обоих элементов в соединениях, то можно составить их химические суммарные формулы. Следует учесть, что ни сама стехиометрическая валентность, ни суммарные формулы ничего не говорят о типе химической связи в соединениях и тем более о наличии или строении молекул.

Понятие о стехиометрической валентности было введено в химию до того, как стало известно строение атома. В настоящее время установлено, что это свойство элемента тесно связано с числом внешних электронов. Для многих элементов максимальная стехиометрическая валентность вытекает из положения этих элементов в Периодической системе.

Заряд ионов. Электрический заряд ионов (обозначаемый в формулах арабской цифрой с последующим знаком «+» или «-») определяет, в каком соотношении эти ионы находятся в кристаллической решетке ионного соединения.

Пример. В соответствии с зарядом катионов и анионов соединения, содержащие эти ионы, имеют следующий состав:

Ионы	Na ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺
F ⁻	NaF	CaF ₂	AlF ₃
O ²⁻	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
N ³⁻	Na ₃ N	Ca ₃ N ₂	AlN
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	AlPO ₄

В старой литературе заряд ионов именовали *ионной валентностью*.

Между зарядом одноэлементных ионов и числом валентных электронов нейтральных атомов элементов имеется непосредственная связь:

положительный заряд иона равен числу электронов, отданных одним атомом элемента; отрицательный заряд иона равен числу электронов, принятых одним атомом элемента.

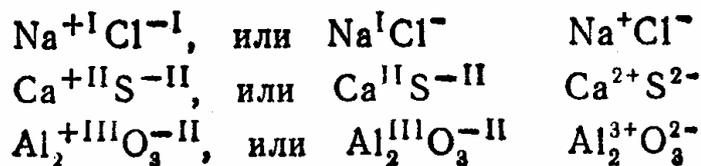
Пример. Записи Na⁺, Ca²⁺ и Al³⁺ означают, что атомы этих элементов потеряли соответственно 1, 2 и 3 e⁻, а записи F⁻, O²⁻ и N³⁻ означают, что атомы этих элементов приобрели соответственно 1, 2 и 3 e⁻.

Степень окисления элементов. Для определения состава молекулярных (SO₂, NH₃, CO₂, H₂SO₄, HNO₃, H₂CO₃ и др.) и ионных простых соединений (Na₂O, Na₂SO₄ и др.), а также комплексных соединений введено понятие о степени окисления элементов. При оценке степени окисления элементов соединения представляют расщепленными на одноатомные ионы независимо от типа связи между атомами (чисто ковалентная, полярная ковалентная, ионная).

Степень окисления элементов – это электрический заряд, который может нести атом элемента в соединении при условии, что все связи ионные.

Отсюда следует, что для одноатомных ионов значения их заряда и степени окисления элементов совпадают по числу и по знаку. *Степень окисления элементов обозначают арабской цифрой с предшествующим знаком «+» или «-»; для отличия от зарядов ионов иногда применяют способ обозначения римской цифрой со знаком (знак «+» можно не указывать).*

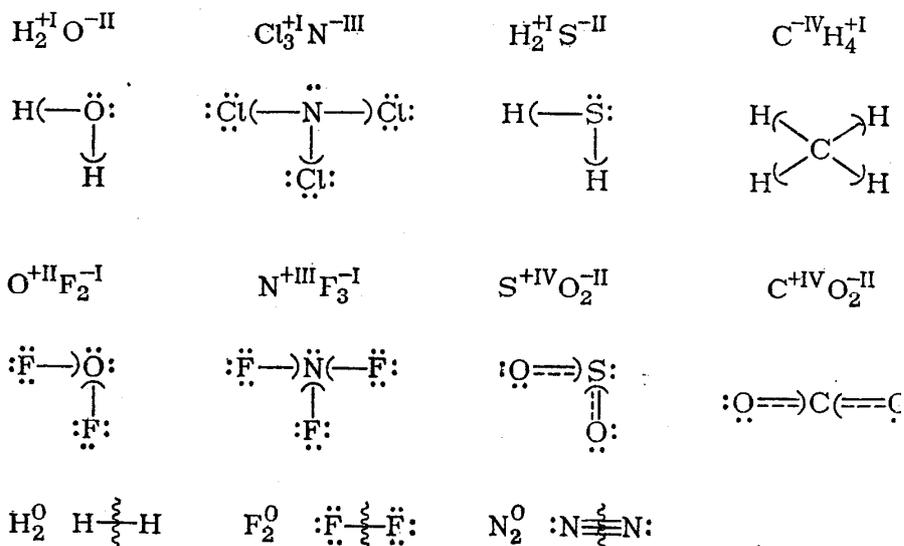
Примеры: Степени окисления Заряды ионов



Обычно степени окисления указывают в суммарных формулах ионных соединений, а ионные заряды – в формулах свободных ионов, существующих в газе, в растворе, в расплаве.

Степени окисления в молекулах. Для определения степени окисления элементов в соединениях, построенных из молекул, необходимо мысленно разделить молекулу на одноатомные ионы. При этом, учитывая полярность ковалентных связей, общие электронные пары следует передать полностью атомам более электроотрицательного элемента, а при наличии чисто ковалентной связи электронные пары следует разделить пополам между двумя связанными атомами. Таким путем определяют электрический заряд каждого атома элемента в соединении, т.е. степень окисления элемента.

Примеры.



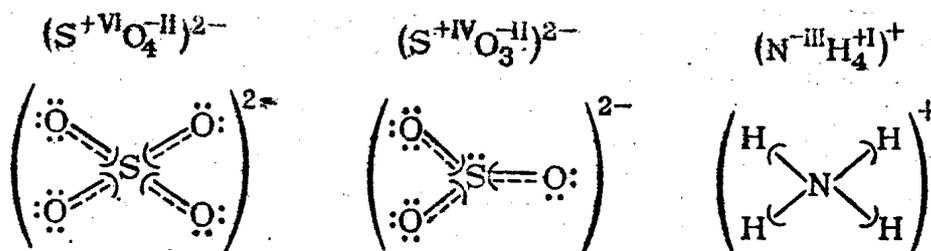
В большинстве соединений кислород как сильно электроотрицательный элемент обладает степенью окисления (–2), он оттягивает на себя обе общие пары электронов и, следовательно, приобретает на свой внешний энергетический уровень два лишних электрона (а всего $8\bar{e}$ вместо $6\bar{e}$ в нейтральном атоме). Однако в OF_2 степень окисления кислорода иная, а именно, равна (+2). В простых веществах (H_2 , F_2 , N_2) данный элемент имеет степень окисления, равную нулю.

В молекуле алгебраическая сумма степеней окисления элементов с учетом числа их атомов равна нулю.

Пример. В молекуле нитрида хлора Cl_2N общий заряд трех атомов хлора равен (3+). А заряд атома азота (3-), что в сумме дает 0.

Степени окисления в ионах. Для определения степеней окисления элементов в многовалентных ионах, последние так же, как и молекулы, надо разделить на одноатомные ионы, используя выше приведенные указания.

Примеры:



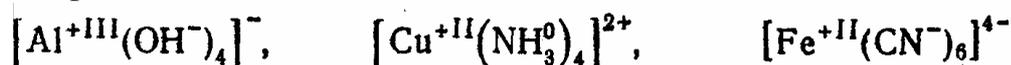
В сульфат-ионе SO_4^{2-} атомы кислорода оттягивают на себя все электроны атома серы, который вместо $6\bar{e}$ (в нейтральном атоме) не имеет их совсем в состоянии S^{VI} .

В многоэлементном ионе алгебраическая сумма степеней окисления элементов с учетом числа их атомов равна заряду иона.

Пример. В катионе аммония общий заряд четырех атомов водорода равен (4+), а заряд атома азота (3-), что дает в сумме (+1), т. е. заряд иона NH_4^+ .

В комплексных ионах степень окисления центрального атома легко установить, вычитая из заряда всего иона общий заряд лигандов.

Примеры.



Заряд комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ равен (-1) и общий заряд лигандов составляет (-4), отсюда $(-1) - (-4) = +3$, т. е. атом алюминия в этом комплексе находится в состоянии Al^{III} .

Оценка степеней окисления. Установление степеней окисления элементов по электронным формулам молекул и сложных ионов часто осложняется практическими трудностями составления самих электронных формул. Степень окисления элементов в большинстве соединений можно оценить арифметическим расчетом, если некоторым элементам заранее придать определенные значения степеней окисления.

При этом используются следующие правила:

- элемент в простом веществе имеет нулевую степень окисления;
- все металлы в соединениях имеют положительные степени окисления;
- бор и кремний в соединениях имеют положительные степени окисления;
- водород в соединениях имеет степень окисления (+1);

- д) кислород в соединениях имеет степень окисления (-2);
 е) фтор в соединениях имеет степень окисления (-1).

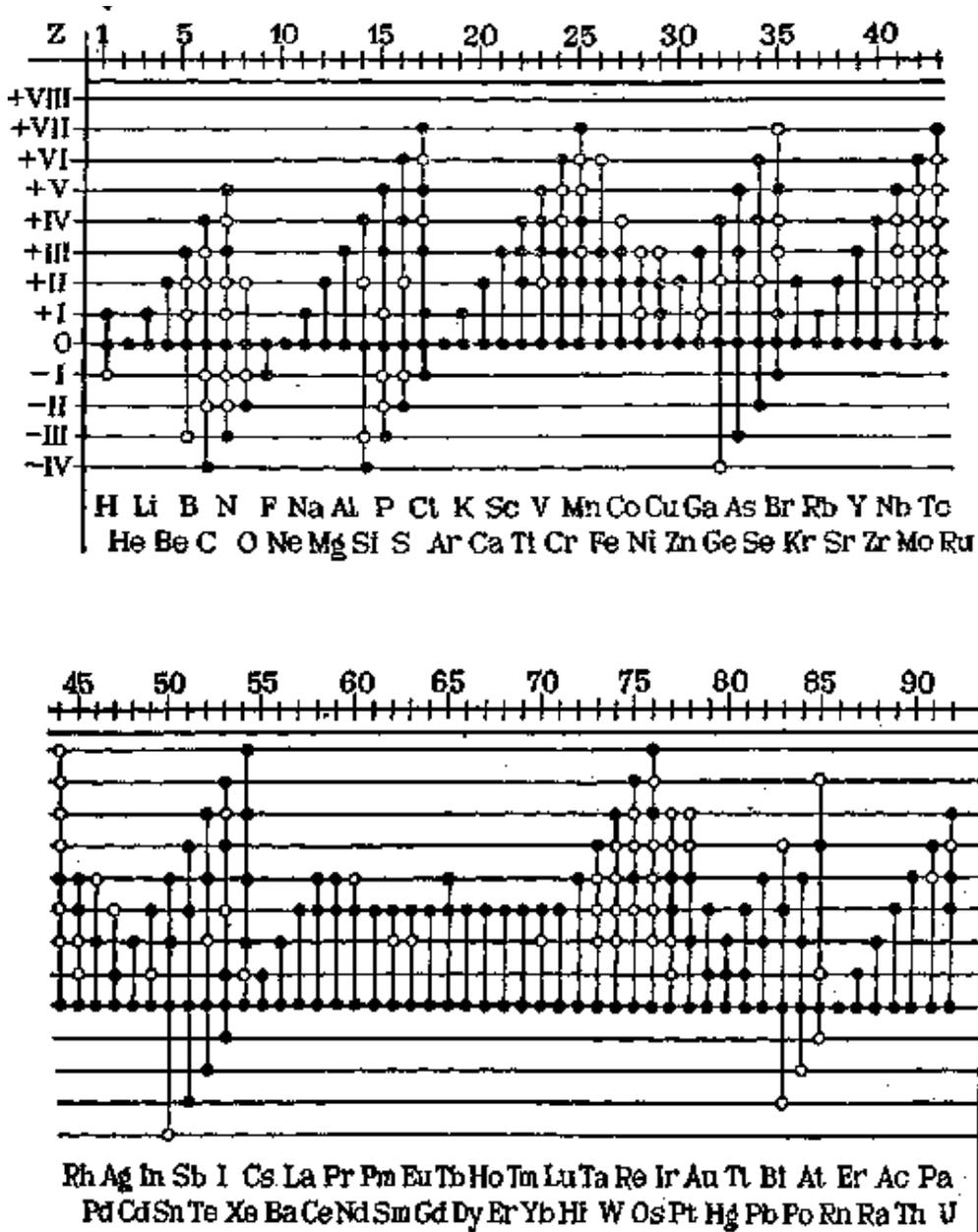
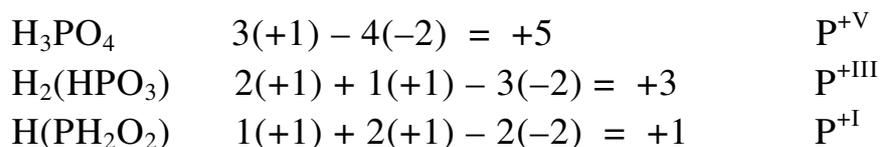


Рис. 4. 36. Степени окисления элементов от водорода до урана: черные кружки – наиболее распространенные значения; белые кружки – редкие значения степени окисления элемента

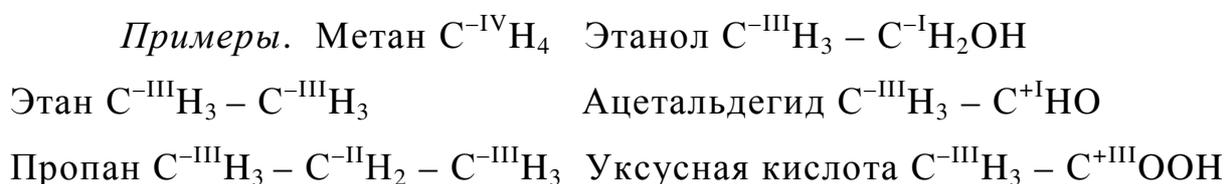
Эти правила, за исключением первого и последнего, имеют некоторые исключения. Так, степень окисления водорода в гидридах равна (-I), например в $\text{Na}^{\text{I+}}\text{H}^{\text{I-}}$; степень окисления кислорода в соединении OF_2 составляет (+2), а в соединении H_2O_2 – (-I).

Примеры определения степени окисления фосфора с учетом, что степень окисления водорода равна (+I), а кислорода (–2):



Возможные степени окисления элементов от водорода ($Z = 1$) до урана ($Z = 92$) представлены на рис. 4.36.

В органической химии, как правило, степенями окисления углерода не оперируют, но если необходимо, то их оценивают по тем же правилам. При этом степень окисления углерода находят для каждого атома отдельно.



Наиболее важное применение степеней окисления элементов – это их использование при подборе стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях. Отсюда само название – степень окисления.

Ковалентность атомов. В учении о строении атомов и молекул важнейшим теоретическим понятием является ковалентность атома в молекуле.

Ковалентность атома – это число ковалентных связей, образуемых данным атомом.

По методу валентных связей, в котором все ковалентные связи рассматриваются как двухцентровые,

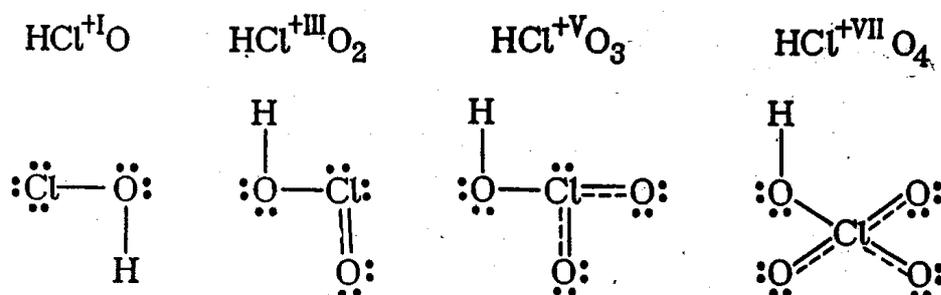
ковалентность атома – это число общих электронных пар, образуемых данным атомом.

Ковалентность атома – всегда целое число; для двухатомных частиц она равна кратности связи.

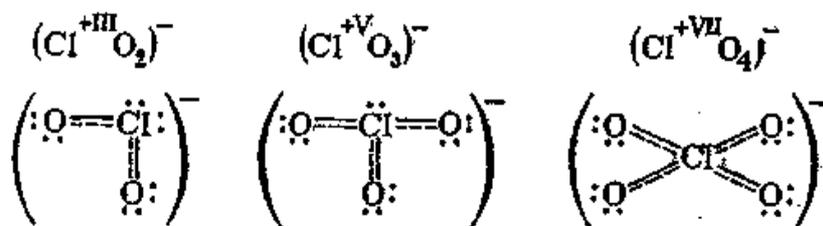
Примеры. Из электронных формул таких молекул, как H_2 , F_2 и N_2 , следует, что атомы H и F – одновалентные, а атом N – трехвалентный. В соединениях H_2O и OF_2 атом O двухвалентный, атомы H и F – одновалентные. В соединениях C_1_3N и NH_4^+ атом N соответственно трех- и четырехвалентный, хотя степень окисления азота одна и та же N^{-3} . В органических соединениях CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и других – атом углерода четырехвалентен.

Для многоатомных частиц типа SO_2 , CO_2 , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и C_6H_8 , в которых π -связи предпочтительнее рассматривать как многоцентровые и делокализованные, подсчет числа общих электронных пар для отдельных атомов теряет свой смысл, а число валентностей ничего не говорит о ковалентности атомов.

Условно считают, что в SO_2 , CO_2 , SO_4^{2-} и C_6H_6 атомы S и C – четырехвалентные, а в SO_4^{2-} атомы S – шестивалентные и относят ковалентность к степеням окисления этих атомов (без учета знака). Особенно наглядно это положение (проявляемые степени окисления элемента и ковалентность его атомов) можно проследить на примере кислородсодержащих кислот хлора:



В молекуле HClO , к которой только и применимо понятие о ковалентности (нет делокализованных π -связей), степень окисления хлора (Cl^{+1}) и ковалентность атома Cl (1) совпадают. Условно совпадают они и у кислот HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 : степень окисления хлора соответственно равна -3 ; $+5$; $+7$, таким же числам (3; 5; 7) соответствуют общие электронные пары. Однако при переходе от молекул этих трех кислот к их анионам электронное окружение центрального атома хлора становится иным, и ковалентность связи атома хлора повышается:



В методе молекулярных орбиталей для частиц, состоящих из двух атомов, ковалентность атомов передается *порядком связи*.

Порядок связи в двухатомных частицах равен полуразности между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов.

Примеры. В молекулах H_2 , F_2 и $HC1$ порядок связи $H—H$, $F—F$ и $H—C1$ равен 1, в молекуле C – 2, в молекулах N_2 и CO – 3.

Порядок связи (в отличие от кратности связи) может быть и целочисленным, и дробным. Во всех предыдущих примерах суммарное число валентных электронов для двух атомов было четным, потому и порядок связи оказывается целым (1, 2 или 3). Однако в частице NO (энергетическая диаграмма которой аналогична диаграмме для CO , с заменой атома C на атом N , т. е. с добавлением на $2p$ -подуровень еще одного валентного электрона и на π^* -МО – одного электрона), порядок связи равен $(6—1)/2 = 2,5$. Для таких частиц с дробным порядком связи невозможно изобразить электронные формулы (также, как для молекулы O_2 из-за наличия в ней двух неспаренных электронов на π^* -МО).

Формальный заряд атома. Для уточнения предельных значений эффективного заряда на атомах в молекулах введено понятие о формальном заряде атома. Для оценки формального заряда принимают, что все связи в молекуле чисто ковалентные, общие электронные пары делят между связанными атомами и сравнивают число электронов связанного и свободного нейтрального атома.

Формальный заряд атома – это разность между числом валентных электронов у свободного нейтрального атома и у связанного атома при условии, что все его связи с другими атомами чисто ковалентные.

Формальный заряд обозначают арабской цифрой с предшествующим знаком «+» или «–». Сумма формальных зарядов всех атомов в молекуле равна нулю, а в многоатомном ионе – его реальному заряду.

Пример. В молекуле CO формальный заряд атомов равен $C^{-1}O^{+1}$; для сравнения даны оценка степени окисления элементов и значения эффективных зарядов на атомах $C^{2+}O^{2-}$; $C^{0,02-}O^{0,02+}$. В соответствии с теорией ковалентной связи формальный заряд, например, на атоме углерода изменяется от (1–) при условии чисто ковалентной связи до (2+) при условии чисто ионной связи (степень окисления – это также условный, т.е. в определенном смысле формальный заряд). В действительности экспериментальное значение эффективного заряда на атоме углерода равно (–0,02), т. е. находится в пределах от (–1) до (+2).

Для большинства молекул оценка формальных зарядов приводит к нулевым значениям, например, H^0Cl^0 ($H^{+1}Cl^{-1}$, $H^{0,17+}Cl^{0,17-}$), $H_2^0S^0$ ($H_2^{+1}S^{-II}$, $H_2^{0,1+}S^{0,2-}$) и $S^0Cl_2^0$ ($S^{+II}Cl_2^{-I}$, $S^{0,2+}Cl_2^{0,1-}$), в то время как в ионах атом хотя бы одного элемента формально заряжен, например в катионе аммония ($N^{+1}H_4^0$)⁺ [ср. со степенями окисления ($N^{3-}H_4^{I+}$)⁺].

Координационное число

Для характеристики пространственного расположения атомов, ионов и молекул в кристаллических решетках и в комплексных соединениях применяется понятие «координационное число» (сокращенное обозначение КЧ).

Каждый из атомов или ионов в кристаллической решетке окружен (связан) с другими атомами или ионами.

Координационное число равно числу атомов или ионов, которые являются ближайшими соседями данного атома или иона в кристаллической решетке,

Примеры. КЧ-4 – атомная кристаллическая решетка алмаза ;

КЧ-6 – ионная кристаллическая решетка хлорида натрия;

КЧ-8 – кубическая объемно центрированная решетка ;

КЧ-12 – решетки с плотнейшей кубической и гексагональной упаковкой.

В комплексных соединениях во внутренней сфере центральный атом окружен некоторым числом лигандов. Если каждый лиганд образует одну σ -связь с центральным атомом, то число этих (монодентатных) лигандов и число σ -связей совпадают.

Координационное число центрального атома в комплексе равно числу σ -связей с лигандами или числу монодентатных лигандов.

Координационные числа центральных атомов в комплексах всегда отвечают определенной геометрии таких комплексов:

КЧ-2 – *линейная* форма, примеры: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;

КЧ-6 – *октаэдрическая* форма, примеры: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$;

КЧ-4 – две геометрические формы: чаще *тетраэдрическая* при *sp*-гибридизации, примеры: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{SbS}_4]^{3-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$;

реже *плоскоквадратная* при *dsp²*-гибридизации, примеры: $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Координационное число как в кристаллической решетке, так и в комплексах определяется размерами частиц. Чем больше размеры центрального атома комплекса и чем меньше размеры лигандов, тем выше максимальное значение КЧ. В некоторых комплексах так же, как и в кристаллических решетках, оно может достигать значений 8 и 12, например $[\text{XeF}_8]^{2-}$, $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ (каждый нитрато-лиганд бидентатный).

Влияние межмолекулярных сил на структуру и свойства соединений

Межмолекулярный диполь – дипольное притяжение, особенно водородная связь, оказывает большое влияние на структуру и физические свойства многих элементов и соединений. Например, диполь – дипольное притяжение обуславливает втягивание молекул воды с поверхности внутрь жидкости. Это объясняет существование вогнутого мениска воды в стеклянном стакане, а также сферическую форму капель воды.

Влияние водородных связей

Водородная связь в некоторых соединениях объясняет anomalно высокие значения их температур плавления и кипения, поверхностного натяжения и энтальпии испарения. На рис. 4.37 в графической форме показаны температуры плавления и кипения, а также энтальпия (тепловой эффект) испарения для гидридов элементов VI группы. Вода, единственный гидрид среди этих соединений, в котором существует водородная связь, имеет anomalно высокие значения всех указанных свойств. Аналогичная закономерность обнаруживается у гидридов элементов V и VII групп. Аммиак (среди гидридов элементов V группы) и фтороводород (среди гидридов элементов VII группы) имеют anomalно высокие температуры плавления и кипения.

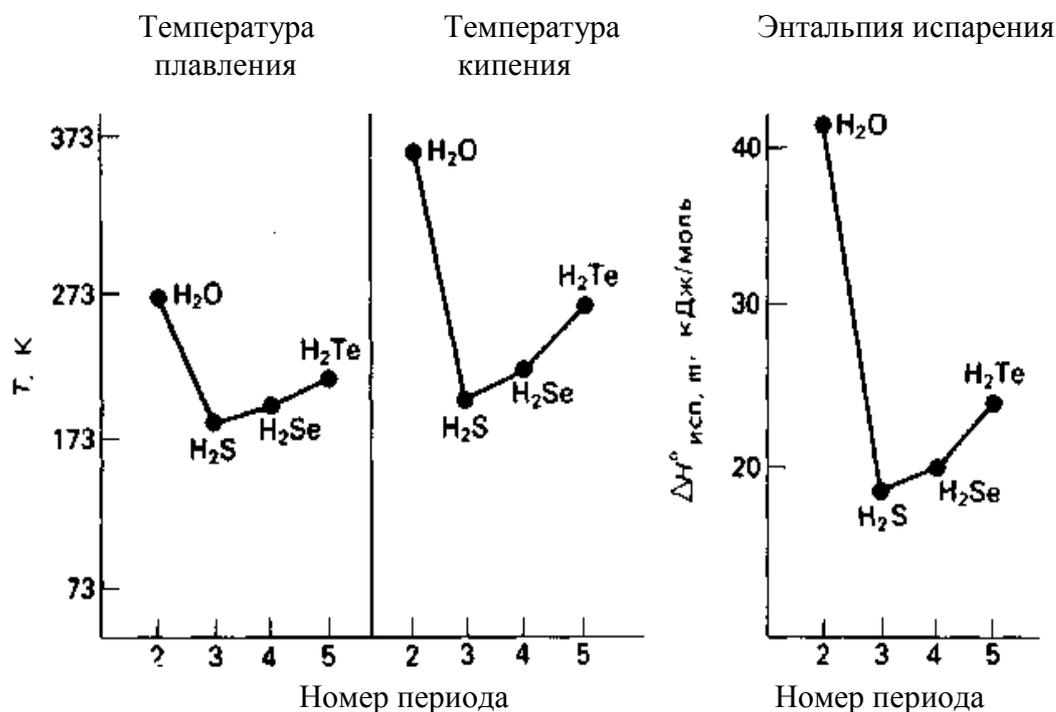


Рис. 4.37. Температуры плавления и кипения, а также энтальпии (теплого эффекта) испарения гидридов элементов VI группы.

Фтороводород и вода, находящиеся в жидком и твердом состояниях, из-за наличия межмолекулярных водородных связей могут считаться

полимеризованными. На рис. 4.38 изображена трехмерная модель структуры льда. Водородная связь объясняет не только высокую температуру плавления, но также его малую плотность. При плавлении водородные связи частично разрушаются, и молекулы воды получают возможность упаковываться плотнее.

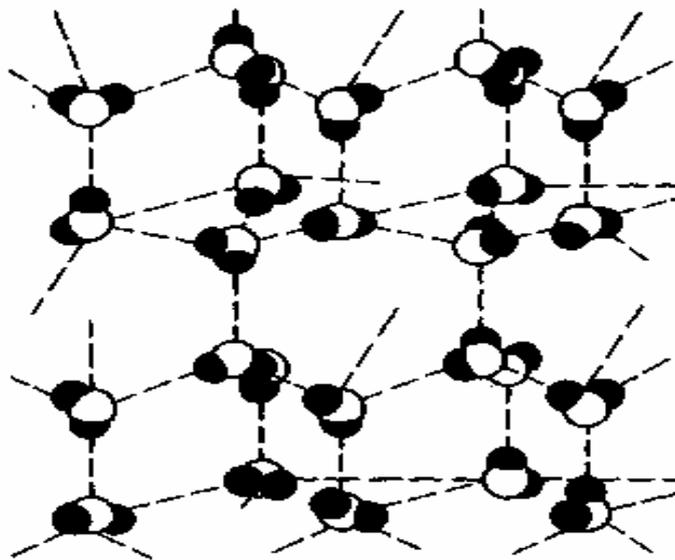


Рис. 4. 38. Структура льда. Каждая молекула воды связана водородными связями с четырьмя окружающими молекулами воды. Две из этих водородных связей обусловлены атомами водорода данной молекулы воды и еще две обусловлены атомами водорода окружающих молекул воды. Поэтому лед имеет тетраэдрическую структуру, подобную структуре алмаза, но не точно такую же

Экспериментальные определения относительной молекулярной массы карбоновых кислот, например уксусной и бензойной, показывают, что они существуют в форме *димеров*, т.е. двух связанных между собой молекул. По-видимому, их димеризация обусловлена образованием водородных связей между двумя молекулами (рис. 4. 39, *a*). В результате температуры кипения карбоновых кислот оказываются выше, чем у соединений с приблизительно такими же относительными молекулярными массами. Например, уксусная кислота CH_3COOH ($M = 60$) имеет температуру кипения 391 К, тогда как ацетон CH_3COCH_3 ($M = 58$) имеет температуру кипения 329 К.

Некоторые кислоты, как, например, уксусная, азотная и серная кислота, тоже образуют водородные связи. На рис. 4.39, б схематически изображены водородные связи между молекулами серной кислоты.

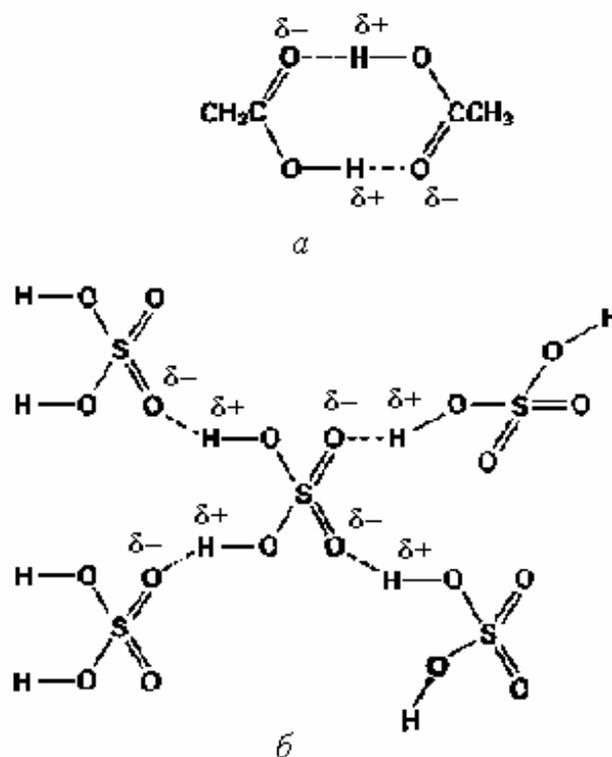


Рис. 4.39. а – уксусная кислота; б – серная кислота

Все рассмотренные выше примеры относятся к межмолекулярной водородной связи. Внутримолекулярная водородная связь тоже оказывает влияние на структуру и свойства некоторых соединений. В качестве примера укажем изомеры нитрофенола: 2- и 4-нитрофенол. Как показано на рис. 4.40, в молекулах 2-нитрофенола имеется внутримолекулярная водородная связь; в отличие от них молекулы 4-нитрофенола образуют межмолекулярные водородные связи:

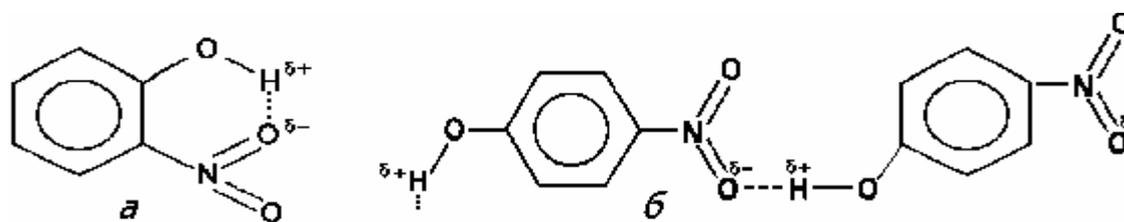


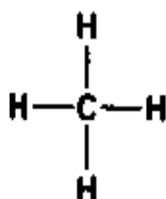
Рис. 4.40 Внутримолекулярные водородные связи между молекулами нитрофенола: а – 2-нитрофенол; б – 4-нитрофенол

Влияние Ван-дер-Ваальсовых сил

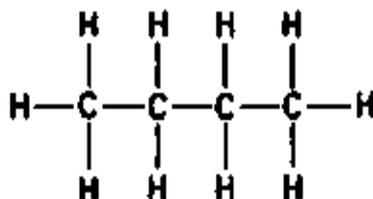
Возможность перевода в жидкую или твердую форму неполярных со-

единений и таких элементов, как благородные газы, свидетельствует о том, что между их атомами или молекулами существуют силы притяжения. Для плавления твердого вещества и для кипения жидкости необходима энергия. Эта энергия расходуется на преодоление сил притяжения в неполярных веществах. Указанные силы притяжения представляют собой Ван-дер-Ваальсовы силы, которые обсуждались выше в данной главе. Дисперсионные Ван-дер-Ваальсовы силы существуют между любыми простыми молекулами – полярными, либо неполярными. Вещества, состоящие из молекул или атомов, которые притягиваются друг к другу только такими силами, характеризуются низкими температурами плавления и кипения по сравнению с другими веществами приблизительно такой же относительной молекулярной массы.

Дисперсионные Ван-дер-Ваальсовы силы (притяжение типа мгновенный диполь – индуцированный диполь), как мы уже знаем, обусловлены флуктуациями распределения электронов в атомах или молекулах. Молекулы с большим числом электронов и более диффузным распределением электронов притягиваются друг к другу сильнее, чем малые молекулы с более тесно связанными электронами. Если, например, сравнить метан и бутан, то ясно, что распределение электронов в бутане является более диффузным, чем в метане, и поэтому для возникновения сил притяжения между молекулами бутана имеется больше возможностей. Температура кипения метана равна -164°C . Бутан имеет намного более высокую температуру кипения: $-0,5^{\circ}\text{C}$.



Метан



Бутан

По той же причине иод I_2 , в молекуле которого 106 электронов, имеет намного более высокую температуру кипения (165°C), чем хлор Cl_2 (-35°C), в молекуле которого только 34 электрона. Упорядоченное расположение в кристаллах молекул неполярных веществ, например, йода или диоксида углерода, объясняется этими слабыми силами притяжения.

Ван-дер-Ваальсовы силы обуславливают также связывающее взаимодействие между соседними слоями в кристаллах со слоистой структурой, как, например, в графите или иодиде кадмия. Поскольку эти силы невелики по сравнению с сильными ковалентными связями, которые удерживают атомы в одном слое, соседние слои сравнительно легко от-

деляются один от другого. Этим объясняется скользкая на ощупь («жирная») текстура графита и иодида кадмия.

Глава 5

ЭНЕРГЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Солнечная энергия в горючих материалах

Водородное дерево. Принципиально новый подход к использованию солнечной энергии, откроет биотехнология – область науки и техники, основанная на изучении и применении фотосинтеза и биологических процессов преобразования энергии.

Растения всегда использовали энергию солнечного света для разложения воды, но они не выделяли наружу водород, потребляя его для собственных энергетических нужд как средство восстановления диоксида углерода. Однако, в настоящее время удается вывести новые биологические структуры, которые способны выделять водород. Так, сотрудник Международного института анализа прикладных систем в Лаксенбурге (Австрия) Чезаре Марчетти и др. исследователи изучают возможность выведения породы деревьев, выделяющих водород (рис. 5.1). Успешная реализация его исследований позволит заменить дорогостоящие коллекторы солнечной энергии и солнечные батареи листьями деревьев. Вздувшиеся растительные ткани, так называемые галлы, например наросты, образующиеся на пнях деревьев, могут быть генетически запрограммированы на использование солнечной энергии, поглощаемой листьями, для выделения газообразного водорода как побочного продукта фотосинтеза. Газообразный водород можно будет собирать внутри галлов и направлять по трубкам на центральную накопительную станцию. Нечто наподобие такой системы уже существует в природе. Многие насекомые и бактерии вызывают образование галлов у различных растений. Разнообразные типы возникающих при этом галлов, число которых измеряется десятками тысяч, обеспечивают затем организм, на котором они образовались, защитой или питательными веществами. По крайней мере, в одном случае, когда бактерии *Rhizobium* находятся в симбиозе с бобовыми растениями, в галлах образуется значительное количество водорода, хотя сейчас он просто выделяется в атмосферу. Подсчитано, что только в США соевые плантации ежегодно выделяют в атмосферу приблизительно 30 миллиардов кубических метров водорода. Использование подобного потенциала путем достаточно простого объединения подобных растений с какой-либо газосборной системой будет зависеть от развития техники генной инженерии. Галлы позволяют обратить вспять фотосинтез и получать водород (или метан) в замкнутой полости, откуда он может транспортироваться по коллекторной линии.

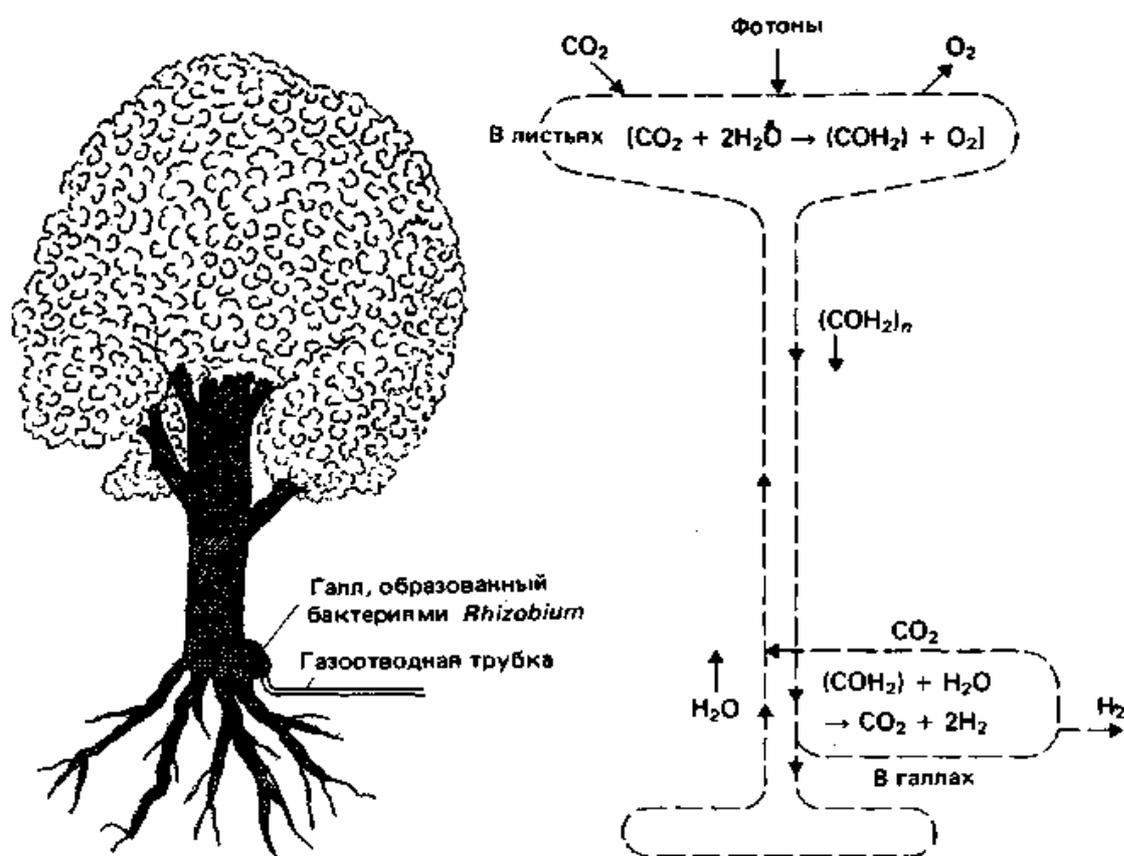


Рис. 5.1. Схематическое изображение «водородного» дерева и принципиальная схема протекающих в нем химических процессов

Древесный уголь. В развивающихся странах 86 % ежегодно расходуемой древесины используется в качестве топлива, из которого, по меньшей мере, половина идет на приготовление пищи. В этих странах почти повсеместно наблюдается повышение роли древесного угля в качестве топлива. В принципе такое положение вызывает беспокойство, потому что в процессе получения древесного угля более половины содержащейся в дереве энергии расходуется бесполезно. Однако использование древесного угля облегчает и удешевляет транспортировку древесины, и возрастание его роли обусловлено все большим удалением мест заготовки от потребителей. Кроме того, древесный уголь по сравнению с дровами горит более равномерно, имеет высокую теплотворную способность, не образует дыма при горении и его пламя легче загасить, когда кончается необходимость поддерживать огонь. Древесный уголь может также служить заменителем горючих ископаемых, совершенно отсутствующих в некоторых регионах. Все это позволяет думать, что древесный уголь, несмотря на общую неэффективность его использования, будет все больше использоваться в дальнейшем для приготовления пищи.

Этанол. Несомненно, наиболее распространенный, хотя и не всегда наиболее экономичный, процесс переработки биомассы – получение этилового спирта (этанола, C_2H_5OH) из сахарного тростника и кукурузы.

Самым крупным в мире производителем этанола является Бразилия, где ежегодно производится 3,2 млрд. литров спирта из сахарного тростника, сорго и маниока. Спирт можно смешивать с бензином и, если доля спирта не превышает 20 %, использовать эту смесь в качестве автомобильного горючего без переделки обычных двигателей. Однако, если необходимо, автомобильные двигатели можно переделывать для работы на чистом спирте. Стоимость спирта в Бразилии в 1980 г. превышала стоимость бензина в большинстве стран Европы. Тем не менее, Бразилия привлекает из производства и использования спирта кое-какие косвенные выгоды, например экономит валюту на сокращении ввоза бензина, инициирует рост нового предпринимательства, развитие национальной технологии и промышленности.

Соединенные Штаты Америки также уделяют повышенное внимание производству спирта. В 1982 г. там производилось приблизительно 3,5 млрд. литров спирта для использования в качестве горючего (в большинстве случаев сырьем для получения спирта служила кукуруза). К числу других стран, где придается большое значение процессу переработки биомассы в спирт, относятся Австралия (из маниока) и Новая Зеландия (из сахарной свеклы).

Некоторые экономисты глубоко обеспокоены использованием зерновых культур для производства спирта в качестве заменителя моторного бензина. Они полагают, что от этого выиграют владельцы автомашин, а голодающее население возрастет, потому что земли, которые сейчас используются для выращивания пищевых культур, окажутся занятыми для получения горючего. Тем не менее, можно указать несколько ситуаций, когда производство спирта в качестве горючего экономически оправдано. Развивающиеся страны с излишками сельскохозяйственной продукции, но с дефицитом энергетических ресурсов, такие, как Бразилия, Судан и Таиланд, по-видимому, имеют наиболее сильные стимулы для развертывания крупномасштабных программ получения энергии из биомассы, позволяющих уменьшить зависимость этих стран от импортируемой энергии. Именно к такой группе принадлежат, как правило, страны, в которых эффективно развертываются программы производства спирта. Однако многие крупные развивающиеся страны, такие, как Бангладеш и Пакистан, импортируют и сельскохозяйственные продукты, и энергию. В большинстве подобных стран производство этилового спирта может считаться целесообразным только в том случае, если оно будет основываться на использовании избыточной недорогостоящей биомассы, как, например, меласса (черная патока) и биоотходы сельскохозяйственного производства (или же сахарный тростник в периоды перепроизводства сахара на мировом рынке).

Термодинамика

Термодинамика занимается изучением энергии и возможных способов превращениями энергии из одной формы в другие, исследованием эффективности использования энергии и выяснением того, до какой степени можно использовать энергию с целью получения полезной работы.

Слово термодинамика происходит от греческих слов *термос* (тепло) и *динамос* (сила, мощь).

Классическая термодинамика занимается исследованием энергии и работы в макроскопических системах. Это означает, что она рассматривает общие свойства всей системы, такие, как давление, объем и температура. Она не рассматривает движения индивидуальных частиц, действующих на них сил и взаимодействий частиц друг с другом.

Изучение энергетических закономерностей и статистического поведения больших групп частиц является предметом *статистической термодинамики*. Эта область термодинамики применяет законы статистики к микроскопическим частицам, из которых состоят макроскопические системы. В ней широко используются математические методы квантовой теории.

Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и способность химических систем выполнять полезную работу. Химическая термодинамика является важной частью химии. Она может использоваться, например:

для предсказания того, возможно ли в принципе протекание химической реакции в результате смешивания двух различных веществ;

для вычисления количества энергии, которое теоретически необходимо для проведения реакции либо, наоборот, должно выделяться при ее самопроизвольном протекании;

для предсказания того, до какой степени продвинется реакция, прежде чем она достигнет состояния равновесия.

Системы и их окружение

Понятие «система» означает ту часть материального мира, которая является предметом нашего наблюдения или исследования. Системой может быть, например, химический стакан, содержащий определенное количество воды, либо теплообменник, используемый на химическом предприятии.

Остальная часть материального мира за пределами условно выделенной из него системы – называется *окружением*. Окружение включает все остальные объекты, которые могут влиять на исследуемую систему.

Изолированная система считается полностью отделенной от своего окружения. Между изолированной системой и ее окружением не должно происходить никакого обмена ни веществом, ни энергией. Конечно, изолированная система – это только идеализация, ее невозможно в точности реализовать на практике. Тем не менее, несмотря на невозможность практиче-

ского воплощения, понятие изолированной системы имеет важное значение, так как оно позволяет вычислять максимальные теоретические разности энергии между системой и ее окружением.

Функции состояния

Макроскопические величины, которые характеризуют состояние термодинамической системы, называются параметрами состояния или *функциями состояния*. Функции состояния связаны между собой математическими соотношениями, которые называются *уравнениями состояния* (мы уже познакомились с некоторыми из них ранее). Например, давление, объем и температура идеального газа связаны между собой следующим уравнением состояния: $pV = nRT$,

где n – число молей газа. Это уравнение представляет собой уже известное нам уравнение Менделеева – Клайперона или уравнение состояния идеального газа. Давление, объем и температура являются параметрами состояния, т. е. функциями состояния. Когда состояние системы изменяется, изменение любой функции состояния зависит только от начального и конечного состояний системы. Оно не зависит от того, каким способом осуществляется это изменение состояния. Например, если температура стакана воды повышается от начального значения T_1 до конечного значения T_2 , то изменение температуры определяется выражением:

$$\Delta T = T_2 - T_1.$$

Энергия системы

Энергия – это мера способности совершать работу. Энергия измеряется в тех же единицах, что и работа. Единицей измерения энергии и работы в системе СИ является джоуль (Дж).

Энергия может существовать в разнообразных формах. В качестве примера укажем следующие формы энергии: химическая, электрическая, механическая, ядерная и солнечная. Каждая из этих форм энергии относится к конкретной системе или к конкретному типу систем. Например, понятие «химическая энергия» относится к химическим системам, а понятие «солнечная энергия» относится к энергии Солнца. Механическую форму энергии можно в свою очередь подразделить на два вида – кинетическую энергию и потенциальную энергию.

Кинетическая энергия – это энергия, связанная с движением некоторого физического тела. Кинетическая энергия тела связана с массой тела m и скоростью его движения v соотношением:

$$\text{Кинетическая энергия} = 1/2 mv^2.$$

Потенциальная энергия – это энергия, запасенная телом.

Внутренняя энергия

Химическая система, как известно, может состоять из атомов, молекул и ионов либо из любой их комбинации. Все эти частицы обладают кинетической и потенциальной энергией. Сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц в системе называется *внутренней энергией* системы.

Кинетическая энергия обусловлена движениями частиц. Эти движения могут быть поступательными, вращательными и колебательными (рис. 5.2).

Потенциальная энергия частиц обусловлена электростатическими силами притяжения между частицами и внутри частиц. Например, электроны в атоме обладают потенциальной энергией по отношению к другим электронам в этом атоме, а также по отношению к положительным зарядам в его ядре. Потенциальная энергия конкретного электрона с электрическим зарядом q_1 находящегося на расстоянии r от центра другого электрического заряда q_2 , определяется выражением:

$$\text{потенциальная энергия} = q_1 q_2 / r .$$

Энергия связи – тоже одна из форм потенциальной энергии.

Температура

Температура является одной из функций состояния. Она служит мерой средней кинетической энергии всех частиц в системе. Если к системе подводится энергия, то это приводит к возрастанию кинетической энергии частиц системы. Следовательно, повышается температура системы.

Передача энергии

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Она обозначается буквой U . Абсолютное значение внутренней энергии системы не поддается экспериментальному определению. Однако на практике можно измерить изменение внутренней энергии системы. Оно определяется выражением :

$$\Delta U = U_{\text{конеч}} - U_{\text{начальн}} .$$

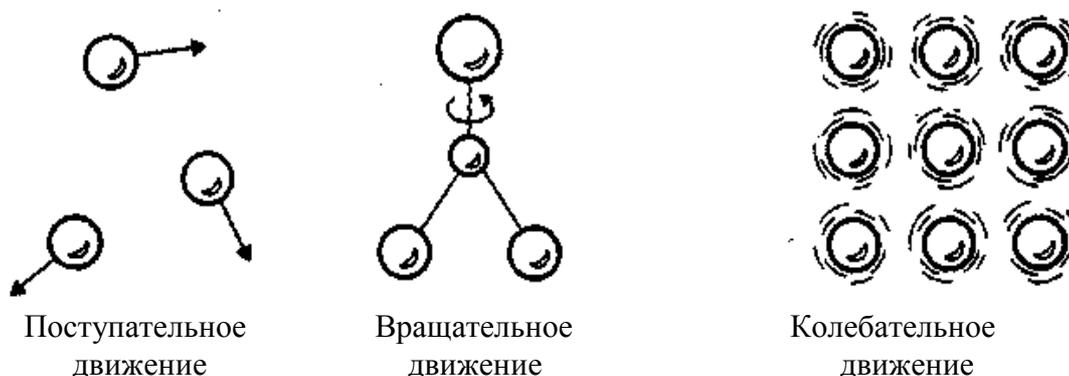


Рис. 5.2. Виды механического движения

Если $U_{\text{конечн}}$ меньше, чем $U_{\text{начальн}}$, изменение внутренней энергии ΔU имеет отрицательное значение. Это происходит в том случае, когда система теряет энергию, т. е. когда энергия передается от системы к ее окружению.

Существуют два основных способа передачи энергии системе или от нее – передача теплоты и выполнение работы.

Теплота

Передача энергии, вызываемая разностью температур между системой и ее окружением или между одной и другой системами, называется передачей теплоты. Количество энергии, передаваемое таким образом, обозначается буквой q . Количество переданной теплоты пропорционально массе m и изменению температуры ΔT , вызванному этой передачей энергии:

$$q \approx m \Delta T.$$

Если точно известно, из какого вещества состоит система, и это вещество можно охарактеризовать его удельной теплоемкостью c , то приведенное выше соотношение приобретает следующий вид:

$$q = mc\Delta T.$$

Удельная теплоемкость вещества – это энергия, необходимая для повышения температуры одного килограмма данного вещества на один кельвин. Например, удельная теплоемкость воды равна $4184 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Молярная теплоемкость вещества – это энергия, необходимая для повышения температуры одного моль данного вещества на один кельвин. Молярная теплоемкость обозначается символом C_m .

Теплота не является свойством системы, поэтому она не может быть функцией состояния. Например, стакан воды может иметь температуру 50°C , но нельзя сказать, чтобы он имел теплоту. Чтобы нагреть воду от комнатной температуры до 50°C , ей необходимо передать энергию. И наоборот, если понизить температуру воды в стакане от 50°C до комнатной температуры, то нужно передать часть энергии системы ее окружению. Таким образом, энергия (теплота), передаваемая системе или системой, не описывает ее состояния. Она описывает только то, что происходит с системой, прежде чем она достигнет конечного состояния.

Работа

Работа тоже является формой передачи энергии от одной системы к другой или от системы к ее окружению. Система выполняет работу, если система действует с некоторой силой, направленной на преодоления со-

противления. Величина выполненной работы равна произведению силы и расстояния, на котором эта сила преодолевает сопротивление:

Работа = Сила · (Расстояние перемещения в направлении действия силы).

Работа, с которой чаще всего приходится иметь дело в химии, связана с расширением системы. Такое расширение происходит, например, при выделении газа в ходе химической реакции (рис. 5.3). В таком случае работа A , выполняемая системой, определяется выражением:

$$A = -P\Delta V, \quad (5.1)$$

где P – внешнее давление, а ΔV – изменение объема системы. Для многих химических реакций, выполняемых в лабораторных условиях, внешнее давление совпадает с атмосферным. Знак минус в приведенном уравнении соответствует тому, что работа выполняется системой, а следовательно, система теряет энергию.

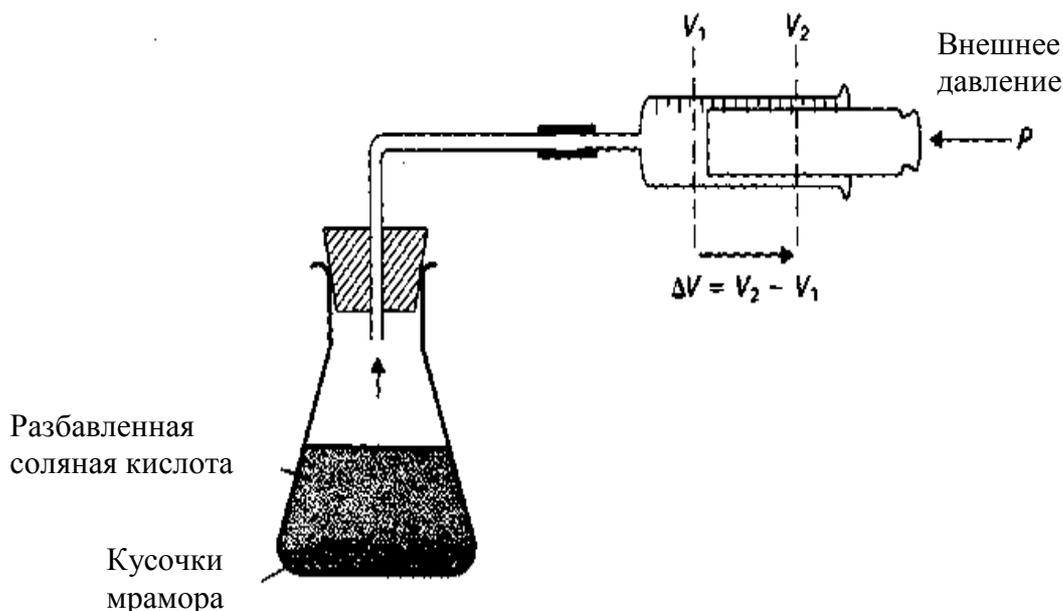


Рис. 5.3. Работа, выполняемая химической системой, равна $(-P\Delta V)$

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии)

Мы уже знаем, что химическая система имеет определенную внутреннюю энергию U . Эта энергия может изменяться на величину ΔU , если система получает или отдает энергию. Передача энергии системе или от системы может происходить в форме теплоты q или в форме работы A . Величины ΔU , q и A связаны между собой уравнением:

$$\Delta U = q + A. \quad (5.2)$$

Это математическое соотношение называется *первым законом термодинамики*.

Если q имеет положительное значение, система приобретает энергию.

Если A имеет положительное значение, система тоже приобретает энергию. Это означает, что работа выполняется над системой. Если A имеет отрицательное значение, работа выполняется системой. В последнем случае система теряет энергию.

ΔU имеет положительное значение, если система в целом приобретает энергию, т.е. с одновременным учетом как q , так и A . ΔU имеет отрицательное значение, если система в целом теряет энергию.

Все три величины – ΔU , q и A измеряются в единицах энергии, т.е. в джоулях.

Первый закон термодинамики, в сущности, представляет собой не что иное, как одну из формулировок *закона сохранения энергии*. Как уже отмечалось ранее, закон сохранения энергии утверждает, что энергия не создается и не уничтожается, но может превращаться из одной формы в другую. Следовательно, система не может ни создавать, ни уничтожать энергию.

Изменения энергии системы (ΔU) могут быть обусловлены только передачей энергии системе или от нее. Такая передача энергии может осуществляться в форме теплоты или работы.

Реакции, проводимые при постоянном объеме

Работа, выполняемая химической системой, часто приводит к расширению системы. В таких случаях можно воспользоваться выражением (5.1) для работы и, подставив его в уравнение (5.2), получить:

$$\Delta U = q - P\Delta V. \quad (5.3)$$

Однако, если химическая система состоит только из твердых и жидких реагентов и продуктов, то расширением ΔV системы часто можно пренебречь либо оно в точности равно нулю. Но если расширение системы равно нулю, то и работа, выполняемая такой системой, тоже равна нулю. Математически эти рассуждения можно записать следующим образом. Поскольку $\Delta V = 0$, то $P\Delta V = 0$ и тогда из уравнения (5.1) следует, что $A = 0$. В этом случае уравнение (5.2) сводится к виду:

$$\Delta U = q_v,$$

где q_v – теплота, поглощаемая при постоянном объеме.

Таким образом, если реакция протекает при постоянном объеме, то изменение внутренней энергии ΔU системы оказывается равным теплоте, поглощаемой системой.

Реакции, проводимые при постоянном давлении

Химические реакции чаще всего проводятся в открытых сосудах, например, в химических стаканах или в пробирках. В ходе таких реакций давление в системе остается постоянным: обычно оно просто совпадает с атмосферным давлением. Выше было показано, что теплота, поглощаемая при постоянном объеме, равна изменению термодинамической функции состояния U , т.е. внутренней энергии. Возможно, теплота, поглощаемая (или теряемая) системой при постоянном давлении, тоже равна изменению какой-нибудь термодинамической функции состояния? Это, действительно, так. Такая термодинамическая функция состояния называется *энтальпией*. Она обозначается буквой H и определяется следующим математическим соотношением:

$$H = U + pV,$$

где U – внутренняя энергия системы, а pV – энергия системы, зависящая от пространства, которое система занимает. Последний член иногда называют внешней энергией.

Обратим внимание на то, что в последнем выражении для обозначения давления используется строчная буква p , а не прописная буква P . Мы пользуемся буквой P для обозначения внешнего давления, т.е. давления, действующего на систему, тогда как буква p используется для обозначения внутреннего давления в системе. Внутреннее давление это давление системы на ее окружение.

Поскольку каждая из величин p , V и U характеризует свойства системы, т.е. является ее функцией состояния, из приведенного выше выражения для H следует, что энтальпия тоже должна быть функцией состояния.

Изменение энтальпии, происходящее, когда процесс проводится при постоянном давлении, определяется выражением:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (5.4)$$

Подставив в это выражение уравнение (5.3), которым определяется ΔU , получим:

$$\Delta H = q_p - P\Delta V + p\Delta V.$$

Здесь q_p – теплота, поглощаемая системой, если давление в ней остается постоянным. В открытых сосудах внутреннее давление системы равно внешнему давлению, которое, как мы уже упоминали, обычно совпадает с атмосферным давлением. Поэтому можно записать $p = P$ и вследствие этого получить:

$$\Delta H = q_p .$$

Таким образом, если реакция проводится при постоянном давлении, изменение энтальпии ΔH системы равно количеству теплоты, поглощаемой системой. Именно эта величина как раз и определяется в обычных калориметрических экспериментах.

В заключение отметим, что для реакций, в которых участвуют только твердые и жидкие вещества, член $p\Delta V$ уравнении (5.4) пренебрежимо мал, либо равен нулю. Поэтому для подобных реакций выполняется соотношение:

$$\Delta H \approx \Delta U.$$

Энтальпия

Область химии, которая занимается исследованиями изменений энтальпии при протекании химических реакций и фазовых превращениях, называется *термохимией*. Экспериментальная методика, используемая для определения энтальпии, называется *калориметрией*.

Изменение энтальпии при химических реакциях

Многие химические реакции сопровождаются изменением энтальпии. Это означает, что суммарная энтальпия продуктов реакции отличается от суммарной энтальпии реагентов. Изменение энтальпии определяется соотношением:

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

где H_1 – энтальпия реагентов, а H_2 – энтальпия продуктов. Величину ΔH иногда называют теплотой реакции.

Если энтальпия продуктов оказывается меньше энтальпии реагентов, реакцию называют *экзотермической* (рис. 5.4). Уменьшение энтальпии в ходе реакции соответствует отрицательному значению ΔH . Энергия, теряемая в ходе экзотермической реакции, сначала поступает в реакционную смесь. Вследствие этого происходит повышение температуры реакционной смеси. Затем эта энергия передается окружению и, в конце концов, когда реакция полностью завершается, температура реакционной смеси снова понижается.

Если энтальпия продуктов выше энтальпии реагентов, реакцию называют *эндотермической*. Возрастание энтальпии в ходе реакции соответствует положительному значению ΔH . Энергия, поглощаемая в ходе реакции, сначала отбирается у реакционной смеси. Вследствие этого происходит понижение температуры реакционной смеси. Поскольку температура окружения теперь оказывается выше, чем у реакционной смеси, тепловая энергия передается от окружения к реакционной смеси, и, в конце концов, когда реакция полностью завершится, температура реакционной смеси снова повышается.

Стандартные изменения энтальпии

Изменения энтальпии, происходящие при химической реакции или фазовом превращении, могут варьировать в зависимости от температуры, давления и физического состояния веществ, участвующих в рассматриваемом процессе. Кроме того, изменения энтальпии зависят от количества этих веществ. Поэтому принято характеризовать каждый конкретный процесс стандартным изменением молярной энтальпии, или стандартной молярной энтальпией.

Стандартная молярная энтальпия реакции – это изменение энтальпии при стандартных условиях в расчете на моль реакции, т.е. в соответствии с тем, как она описывается стехиометрическим (сбалансированным) химическим уравнением. В качестве стандартных условий обычно принимаются температура 298 К и давление 1 атм (0,1 МПа). Предполагается, что при этих условиях каждый из реагентов и продуктов находится в своем стандартном (нормальном) физическом состоянии. Например, стандартным физическим состоянием водорода является газообразное состояние, тогда как стандартным физическим состоянием воды является жидкое состояние.

Для записи стандартной молярной энтальпии реакции используется обозначение ΔH_m° (298 К) или ΔH_{298}° . Важно отметить, что величина ΔH должна однозначно соответствовать конкретному химическому уравнению либо формуле. Например,



Эта запись указывает, что если два моля газообразного водорода $\text{H}_2(\text{г.})$ соединяются с одним молем газообразного кислорода $\text{O}_2(\text{г.})$, образуя два моля жидкой воды $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ при давлении в одну атмосферу и температуре 298 К, то такая реакция сопровождается изменением энтальпии, равным $-571,6$ кДж. Отрицательный знак изменения энтальпии означает, что реакция экзотермическая, т. е. происходит с выделением тепла.

Если теперь ту же реакцию представить записанным ниже уравнением, то стандартная молярная энтальпия этой реакции оказывается равной половине приведенного выше значения:





Рис. 5.4. Экзотермическая и эндотермическая реакции

После формулы каждого вещества, участвующего в реакции, следует обязательно указывать (в скобках) его физическое состояние. Чтобы проиллюстрировать, насколько это важно, сравним, например, стандартную молярную энтальпию реакции (б) со стандартной молярной энтальпией следующей реакции:



В реакции (б) вода образуется в жидком состоянии, а в реакции (в) она образуется в виде газа (пара). Различие в стандартных молярных энтальпиях между этими двумя реакциями, равное 44,0 кДж/моль, представляет собой стандартную молярную энтальпию (точнее, стандартное изменение молярной энтальпии) испарения воды.

Сказанное позволяет понять, что такие выражения, как «стандартная молярная энтальпия окисления водорода» нельзя считать однозначными, и поэтому их следует избегать. Стандартная молярная энтальпия окисления кислорода может соответствовать любому из трех приведенных выше стехиометрических уравнений и, следовательно, может иметь любое из трех указанных выше значений, существенно отличающихся друг от друга.

Стандартная молярная энтальпия образования

Стандартной молярной энтальпией образования вещества $\Delta H_{\text{обр,м}}^\circ (298 \text{ К})$ называется изменение энтальпии при образовании одного моля данного вещества из входящих в него элементов в их стандартных состояниях при температуре 298 К и давлении одна атмосфера.

Сопоставим это определение с приведенными выше примерами. Мы убедились, что окисление водорода можно представить по меньшей мере тремя различными стехиометрическими уравнениями. Таким образом, нам известны по меньшей мере три разные стандартные молярные энтальпии:

$$\text{а) } \Delta H_m^\circ \{ 298 \text{ К, } 2\text{H}_2\text{O(ж.)} \} = -571,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{б) } \Delta H_m^\circ \{ 298 \text{ К, H}_2\text{O(ж.)} \} = -285,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{а) } \Delta H_m^\circ \{ 298 \text{ К, H}_2\text{O(г.)} \} = -241,8 \text{ кДж/моль}$$

Какое же из этих значений соответствует стандартной молярной энтальпии образования воды? Значение (в) не может соответствовать ему, поскольку стандартным состоянием воды при 298 К не является парообразное (газообразное) состояние, соответствующее обозначению $\text{H}_2\text{O (г.)}$. Стандартная молярная энтальпия образования воды может иметь одно из двух оставшихся значений, различие между которыми определяется тем, как записано уравнение реакции. Однако, поскольку в приведенном выше определении стандартной молярной энтальпии образования указано, что оно соответствует изменению энтальпии в расчете на один моль образующегося вещества, следует выбрать вариант (б). Таким образом, стандартная молярная энтальпия образования воды $\Delta H_{\text{обр},m}^\circ(298 \text{ К}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$.

В табл. 5.1 указаны стандартные молярные энтальпии образования некоторых распространенных веществ в их стандартных состояниях. Обратим внимание, что в таблицу включены не только вещества, но и некоторые ионы. Ионы и многие соединения не могут быть получены прямым синтезом из образующих их элементов. Однако их стандартные энтальпии образования можно вычислить с помощью закона Гесса (см. далее).

Большинство соединений характеризуются отрицательными энтальпиями образования. Поэтому их называют *экзотермическими соединениями*. Лишь немногие соединения имеют положительную энтальпию образования. Они называются *эндотермическими соединениями*. Примером эндотермического соединения является бензол.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что энтальпии образования твердых соединений, как правило, имеют большие (по абсолютной величине) отрицательные значения, чем энтальпии образования газов. Стандартная молярная энтальпия образования какого-либо вещества или иона является мерой его устойчивости по сравнению с элементами, образующими данное соединение. Чем больше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования соединения, тем устойчивее это соединение.

По определению стандартная молярная энтальпия образования любого элемента в его стандартном состоянии при 298 К равна нулю. Например, $\Delta H^\circ_{\text{обр. т}}(298 \text{ К}, \text{O}_2(\text{г.})) = 0$.

Стандартная молярная энтальпия сгорания

Стандартной молярной энтальпией сгорания вещества $\Delta H^\circ_{\text{н. м}}(298 \text{ К})$ называется изменение энтальпии при полном сгорании в кислороде одного моля данного вещества в его стандартном состоянии при температуре 298 К и давлении 1 атм.

Т а б л и ц а 5.1

Стандартные молярные энтальпии образования

Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{обр. м}}(298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$	Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{обр. м}}(298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$
AgCl (тв.)	-127,1	NH ₃ (г.)	-46,1
Al ₂ O ₃ (тв.)	-1676	SO ₂ (г.)	-296,8
CaCO ₃ (тв.)	-1206	SO ₄ ²⁻ (водн.)	-909,3
CO ₂ (г.)	-393,5	Zn ²⁺ (водн.)	-152,4
CuSO ₄ (тв.)	-770	CH ₄ (г.)	-74,8
HCl (г.)	-92,3	C ₂ H ₆ (г.)	-84,7
HCl (водн.)	-167,2	CHCl ₃ (ж.)	-135,4
H ₂ O (ж.)	-285,8	C ₂ H ₅ OH (ж.)	-277,6
H ₂ O (г.)	-241,8	CH ₃ COOH (ж.)	-484,2
MgO (тв.)	-601,8	C ₆ H ₁₂ O ₆ (тв.)	-1274
Na ⁺ (водн.)	-240,1	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (тв.)	-2222

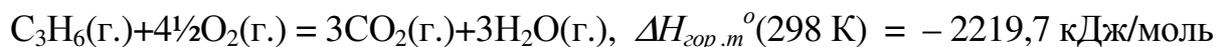
В табл. 5.2 указаны стандартные молярные энтальпии сгорания некоторых соединений.

Т а б л и ц а 5.2

Стандартные молярные энтальпии сгорания

Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{гор. м}}(298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$	Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{гор. м}}(298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$
Водород	H ₂ (г.) -285,8	Пропан	C ₃ H ₈ (г.) -2219,7
Углерод (графит)	C (тв.) -393,5	Бутан	C ₄ H ₁₀ (г.) -2878,6
Углерод (алмаз)	C (тв.) -395,4	Бензол	C ₆ H ₆ (ж.) -3267,4
Метан	CH ₄ (г.) -890,2	Метанол	CH ₃ OH (ж.) -726,3
Этен (этилен)	C ₂ H ₄ (г.) -1410,9	Этанол	C ₂ H ₅ OH (ж.) -1366,9
Этан	C ₂ H ₆ (г.) -1559,7	Глюкоза	C ₆ H ₁₂ O ₆ (тв.) -2816,0

Например, стандартная молярная теплота сгорания пропана равна $-2219,7$ кДж на моль пропана. Это утверждение записывается следующим образом:



Стандартная молярная энтальпия нейтрализации

Стандартной молярной энтальпией нейтрализации $\Delta H_{\text{н. м}}^{\circ}(298 \text{ К})$ называется изменение энтальпии при образовании одного моля воды в результате нейтрализации каких-либо кислоты и щелочи при температуре 298 К и давлении одна атмосфера.

В случае нейтрализации сильной кислоты, такой, как соляной (хлороводородной) кислоты HCl (водн.), и сильной щелочи, такой, как гидроксид натрия NaOH (водн.), стандартная молярная энтальпия нейтрализации почти всегда равна $-57,1$ кДж/моль. Дело в том, что любые реакции нейтрализации сильных кислот и сильных щелочей можно описать одним и тем же ионным уравнением



Исключением из этого правила является нейтрализация хлорной кислоты HClO_4 (водн.) и гидроксида калия. Эта реакция нейтрализации более экзотермична, чем все остальные, вследствие того, что в ней происходит осаждение перхлората калия KClO_4 . Осаждение представляет собой экзотермический процесс.

Другие изменения энтальпии

Мы рассмотрели энтальпии химических реакций. Однако изменения энтальпии происходят и при других превращениях. Только что мы как раз столкнулись с одним из примеров таких превращений, когда упомянули об энтальпии осаждения. Изменения энтальпии происходят и в тех случаях, когда растворяют какое-либо вещество или разбавляют раствор. Изменениями энтальпии сопровождаются также превращения одного аллотропа в другой и процесс изомеризации.

Фазовые превращения

Изменение фазового состояния вещества, т.е. переход одного его физического состояния в другое (например, плавление, испарение или сублимация), всегда приводит к изменению энтальпии. Температура, при которой происходит фазовое превращение, называется температурой пере-
хода.

Стандартной молярной энтальпией плавления $\Delta H_{пл,m}^{\circ}$ называется изменение энтальпии, которым сопровождается плавление одного моля данного вещества при его температуре плавления и давлении одна атмосфера.

Стандартной молярной энтальпией испарения $\Delta H_{исп,m}^{\circ}$ называется изменение энтальпии, которым сопровождается испарение одного моля вещества при его температуре кипения и давлении одна атмосфера.

Эти две величины иногда называют молярными теплотами плавления и испарения соответственно.

В табл. 5.3 приведены значения стандартной молярной энтальпии плавления и испарения для некоторых веществ.

Мы уже обращали внимание на то обстоятельство, что молярная энтальпия испарения воды имеет аномально большое значение. Это объясняется наличием в воде водородных связей. Стандартная молярная энтальпия плавления является мерой энергии, которую необходимо затратить для преодоления сил притяжения, существующих между частицами вещества в твердом состоянии. Аналогично стандартная молярная энтальпия испарения является мерой энергии, которую необходимо затратить для преодоления сил притяжения, существующих между частицами жидкости.

Т а б л и ц а 5.3

Стандартные молярные энтальпии плавления и испарения

Вещество	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл,m}^{\circ}$, кДж/моль	$T_{кип}$, К	$\Delta H_{исп,m}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹
HCl	159,0	1,99	188,1	16,15
H ₂ O	273,2	6,01	373,2	41,09
NH ₃	195,5	5,65	239,8	23,35
CH ₄	90,7	0,94	111,7	8,20
CHCl ₃	209,6	9,20	334,4	29,4
CCl ₄	250,2	2,51	349,8	30,0
C ₂ H ₅ OH	156,2	5,02	351,7	38,58
C ₆ H ₆	278,6	9,83	353,23	30,8

Калориметрия

Калориметр – изолированный сосуд, используемый для измерения количества энергии, высвобождаемой или поглощаемой в результате химической реакции или физического превращения. Он может использоваться, например, для определения изменений внутренней энергии либо энтальпии или для определения теплоемкости. Типичный калориметрический эксперимент состоит в том, что энергия, выделяющаяся в результате химического превращения, передается воде или самой реакционной смеси, после чего измеряется повышение их температуры. Энергия, выделяемая в ходе реак-

ции, определяется следующим соотношением:

$$q = [C_{\text{сосуд}} + (m c_{\text{содержим}})] \Delta T, \quad (5.5)$$

где q – энергия, переданная в форме тепла сосуду и его содержимому; $c_{\text{сосуд}}$ – теплоемкость сосуда; m – масса содержимого сосуда (вода или реакционная смесь); $c_{\text{содержим}}$ – удельная теплоемкость содержимого и ΔT – изменение температуры содержимого сосуда.

Приближенные измерения изменений энтальпии для реакций в растворах можно проводить с помощью простейшего калориметра, в качестве которого достаточно использовать стакан из полистирола. Теплоемкость такого стакана пренебрежимо мала, и поэтому в уравнении (5.5) можно пренебречь слагаемым $C_{\text{сосуд}}$. Это позволяет свести уравнение (5.5) к виду:

$$q = m c_{\text{содержим}} \Delta T. \quad (5.6)$$

Пример. 40 см³ соляной кислоты, имеющей концентрацию 2,0 моль/дм³, налили в стакан из полистирола. Затем к кислоте добавили такой же объем гидроксида натрия с такой же концентрацией. В результате произошло повышение температуры на 13,7 К. Вычислите приближенно молярную энтальпию нейтрализации для этой реакции, если известно, что удельная теплоемкость воды равна $4,184 \cdot 10^{-3}$ кДж·г⁻¹·К⁻¹.

Решение. Молярное изменение энтальпии в рассматриваемой реакции нейтрализации равно:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = - q_p / n(\text{H}_2\text{O}), \quad (5.7)$$

где q_p – тепловая энергия, выделившаяся в ходе эксперимента, n – число молей воды, образовавшейся в результате эксперимента. Знак минус в правой части равенства учитывает то обстоятельство, что в рассматриваемом процессе происходит выделение энергии и, следовательно, реакционная система теряет энергию.

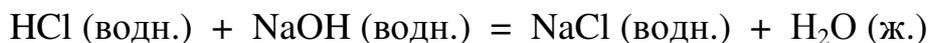
Вычисление молярной энтальпии нейтрализации проводится в три стадии.

1. Определение величины q . Поскольку реакция проводится при постоянном давлении, можно принять $q = q_p$. Малая теплоемкость калориметра позволяет воспользоваться для вычисления q_p уравнением (5.6). Приближенный характер проводимого расчета позволяет также предположить, что плотность и удельная теплоемкость реакционной смеси совпадают с аналогичными свойствами воды. Из условий задачи известно, что:

$$\begin{aligned} m &= 80 \text{ г} \\ c_{\text{содержим}} &= 4,184 \cdot 10^{-3} \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \\ \Delta T &= 13,7 \text{ К} \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в уравнение (5.6), находим
 $Q_p = (80 \text{ г}) \cdot (4,184 \cdot 10^{-3} \text{ кДж г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (13,7 \text{ К}) = 4,586 \text{ кДж}.$

2. *Определение $n(\text{H}_2\text{O})$.* Рассматриваемая реакция протекает по уравнению



Следовательно, из одного моля HCl(водн.) получается один моль H₂O(ж.). Поэтому число молей H₂O(ж.), образующейся в реакции, равно числу молей HCl(водн.), израсходованной в этой реакции. Число молей HCl (водн.), израсходованной в рассматриваемой реакции, определяется следующим образом:

$$n(\text{HCl}) = \text{объем} \cdot \text{концентрация} = (40 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3) \cdot (2,0 \text{ моль/моль}^{-3}) = 0,08 \text{ моль}.$$

3. *Определение ΔH_{298}° .* Молярное изменение энтальпии для рассматриваемой экзотермической реакции можно найти, подставив в уравнение (5.7) значение q и $n(\text{H}_2\text{O})$:

$$\Delta H_{298}^\circ = 4,586 \text{ кДж} / 0,08 \text{ моль} = -57,3 \text{ кДж/моль}.$$

В более точных калориметрических определениях необходимо ввести поправку в значение ΔT , учитывающую тепловые потери, которые связаны с охлаждением калориметра (рис. 5.5).



Рис. 5.5. Чтобы получить точное значение ΔT , строят график зависимости температуры от времени, измеряя температуру каждые 30 с. Затем экстраполируют кривую охлаждения калориметра к точке, отвечающей моменту начала реакции (0 секунд)

При калориметрическом определении изменений энтальпии или изменения внутренней энергии (но не теплоемкостей) из уравнения (5.5) можно вообще исключить член $[C_{\text{сосуд}} + (m c_{\text{содержим}})]$. Для этого следует выполнить два эксперимента. В первом эксперименте реакцию проводят, как

обычно, с целью найти повышение температуры ΔT_1 , обусловленное выделением тепловой энергии q_1 в ходе реакции и исправленное с учетом потерь на охлаждение. Во втором эксперименте калориметр калибруют, нагревая его вместе с содержимым при помощи электрического тока. Количество электрической энергии q_2 , необходимое для повышения температуры калориметра вместе с его содержимым на величину ΔT_2 , определяется с помощью уравнения:

$$q_2 = I \cdot W \cdot t , \quad (5.8)$$

где I – сила тока в амперах, W – разность потенциалов (напряжение) в вольтах, а t – время протекания тока в секундах. Это значение q_2 используется для вычисления q_1 с помощью следующего соотношения:

$$q_1 = q_2(\Delta T_1 / \Delta T_2) , \quad (5.9)$$

которое нетрудно вывести из уравнения (5.5).

Калориметрическая бомба

Так называется разновидность калориметра, используемая для определения изменений энергии, которыми сопровождаются такие химические реакции, как горение. Калориметрическая бомба (иначе, бомбовый калориметр) представляет собой прочный геометрически закрывающийся сосуд, окруженный теплоизолирующей водяной рубашкой (рис. 5.6).

Образец с известной массой помещается внутри бомбы в атмосфере чистого кислорода под давлением порядка 25 атм (2,5 МПа). Затем образец поджигают при помощи электрической искры. Энергия, выделяющаяся в результате горения образца, передается водяной рубашке. В ходе эксперимента измеряют повышение температуры водяной рубашки, которое обычно не превышает одного-двух градусов. Современные калориметрические бомбы бывают настолько чувствительными, что позволяют использовать чрезвычайно малые количества образца. Это особенно важно в случае образцов дорогостоящих и доступных лишь в очень небольших количествах.

Поскольку сгорание образца в калориметрической бомбе происходит при постоянном объеме, выделяющаяся тепловая энергия представляет собой изменение внутренней энергии ΔU .

Для калибровки калориметрической бомбы проводится отдельный контрольный эксперимент. Его выполняют, нагревая содержимое калориметра с помощью электрического тока, как это описано выше. Однако в рассматриваемом случае необходимо внести дополнительную поправку, которая учитывает электрическую энергию, расходуемую на зажигание образца.

Другим способом калибровку калориметра можно проводить и по какому-либо веществу, для которого известно с большой точностью молярное изменение внутренней энергии в условиях проведения эксперимента. В качестве такого вещества обычно используют бензойную кислоту.

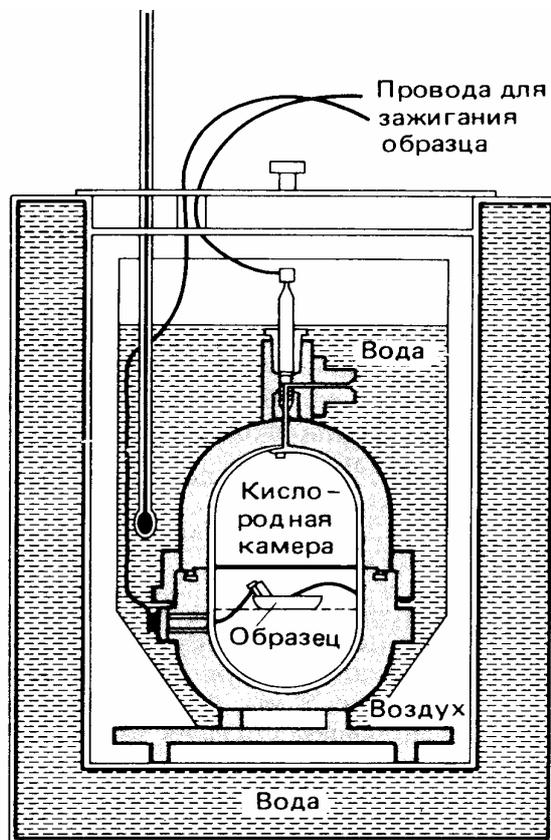


Рис. 5.6. Калориметрическая бомба

Пламенный калориметр

Такой калориметр используется для определения энтальпии сгорания летучих жидкостей типа спиртов или жидких углеводородов (рис. 5.7). Жидкость сжигают в достаточном количестве воздуха и измеряют повышение температуры окружающей водяной бани. Массу сгоревшей жидкости можно установить, взвесивая сосуд с жидкостью до и после проведения эксперимента. Затем проводится второй эксперимент с целью калибровки калориметра.

Пример.

Сгорание образца метанола массой 1,6 г в пламенном калориметре привело к повышению температуры калориметра на 7,8 К. При пропускании электрического тока с напряжением 12,0 В и силой тока 2,0 А через содержимое калориметра в течение 20 мин произошло повышение температуры на 6,2 К. Вычислим молярную энтальпию сгорания метанола в условиях эксперимента.

Решение.

Молярная энтальпия сгорания метанола определяется выражением

$$\Delta H_{\text{гор., м}} = -q_p / n(\text{CH}_3\text{OH}) . \quad (5.10)$$

Знак минус в этом выражении соответствует тому, что сгорание представляет собой экзотермический процесс. Как и ранее, необходимые вычисления проведем в три стадии.

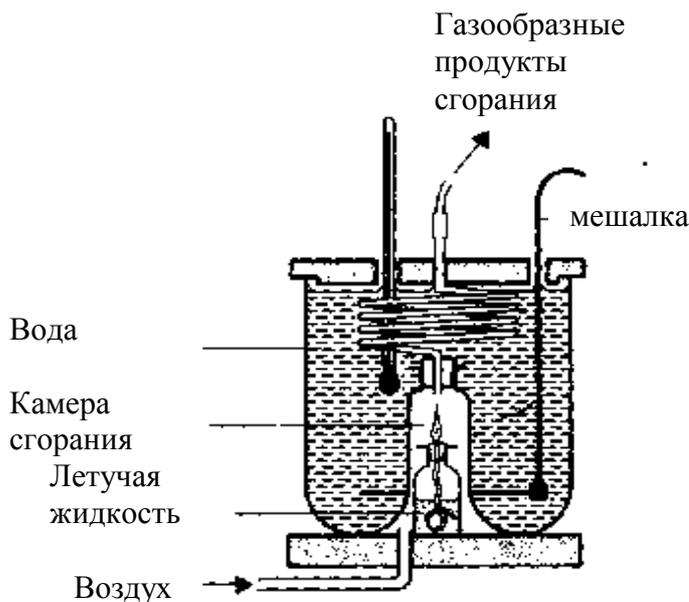


Рис. 5.7. Пламенный калориметр

1. Определение q_p .

Для вычисления q_p воспользуемся уравнением (5.9). Поскольку сгорание проводится при постоянном давлении, $q_l = q_p$. Следовательно,

$$q_p = q_2(\Delta T_1 / \Delta T_2).$$

По условию задачи $\Delta T_1 = 7,8 \text{ К}$, $\Delta T_2 = 6,2 \text{ К}$.

Для вычисления q_2 воспользуемся уравнением (5.8) и следующими данными:

$$I = 2,0 \text{ А};$$

$$W = 12,0 \text{ В} \approx 12,0 \text{ м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1};$$

$$T = 20 \cdot 60 \text{ с} = 1200 \text{ с}.$$

Подстановка этих значений в уравнение (5.8) дает:

$$q_2 = (2,0 \text{ А}) \cdot (1200 \text{ с}) \cdot (12,0 \text{ м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}) = 28800 \text{ м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} = 28,8 \text{ кДж}.$$

Теперь можно подставить значения q_2 , ΔT_1 и ΔT_2 в приведенное выражение для:

$$q_p = (28,8 \text{ кДж}) \cdot (7,8 \text{ К} / 6,2 \text{ К}) = 36,2 \text{ кДж}.$$

2. Определение $n(\text{CH}_3\text{OH})$.

Поскольку $M_r(\text{CH}_3\text{OH}) = 32$, то $M(\text{CH}_3)\text{OH} = 32$ г/моль. Следовательно,

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 1,6 \text{ г} / 32 \text{ г/моль} = 0,05 \text{ моль}.$$

(Использование относительной молекулярной массы M_r и молярной массы M для вычисления количества вещества в молях объяснялось ранее).

3. Определение $\Delta H_{\text{гор, г}}$.

Теперь можно подставить значения q_p и $n(\text{CH}_3\text{OH})$ в уравнение (5.10). Это дает:

$$\Delta H_{\text{гор, м}} = -36,2 \text{ кДж} / 0,05 \text{ моль} = -724 \text{ кДж/моль}.$$

Калорийность пищи

Все мы поглощаем энергию в виде пищи и напитков. По сравнению с этим энергия, поступающая в наши тела в виде тепла (когда мы сидим у огня или, например, пьем горячий чай), пренебрежимо мала. На рис. 5.8 приведены приближенные данные об энергетическом содержании, или, как принято говорить, о калорийности, некоторых распространенных пищевых продуктов. Источниками энергии в любой пище являются три ее основных компонента: жиры, белки и углеводы. Этанол в алкогольных напитках тоже является источником энергии. Сведения об энергетическом содержании (калорийности) этих компонентов пищи и напитков приведены в табл. 5.4.

Т а б л и ц а 5.4

Калорийность основных составных частей пищи и алкогольных напитков

Составные части пищи и напитков	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Углеводы	16	3,8
Белки	17	4,1
Жиры	38	9,1
Спирт (этиловый)	29	6,9

Калория – устаревшая единица измерения энергии. Единицей измерения энергии в системе СИ является джоуль (1 Дж = 0,2394 кал). Килокалорию (ккал) иногда называют большой калорией (этот термин распространен среди специалистов по диетическому питанию). Для перевода килокалорий в джоули следует пользоваться соотношением 1 ккал = 4,184 кДж. Для

экспериментального определения калорийности пищевого продукта его образец известной массы сжигают в калориметрической бомбе (рис. 5.6) и определяют вызванное этим повышение температуры, как было описано выше.

	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Сливочное масло	30,41	7,40
Орехи (арахис)	23,64	5,70
Сыр (чеддер)	16,82	4,06
Сахар	16,80	3,94
Рис	15,36	3,61
Мясо говяжье (сырое)	11,07	2,66
Белый хлеб	9,91	2,33
Мясо куриное (сырое)	9,54	2,30
Мороженое	6,98	1,66
Яйца	6,12	1,47
Картофель (сырой)	3,69	0,86
Рыба белая (филе)	3,22	0,76
Яблоки	1,96	0,46
Апельсины	1,50	0,35
Пиво	1,29	0,31
Кабачки зеленые (сырые)	0,92	0,22

Рис. 5.8. Калорийность некоторых распространенных пищевых продуктов.

Энергия, которую мы поглощаем с пищей, расходуется главным образом тремя путями:

1. Часть ее уходит в отходы вместе с испражнениями. Для здорового взрослого человека количество энергии, теряемое таким путем, пренебрежимо мало.

2. Если поглощается энергии больше, чем тратится, то ее избыток запасается в виде образующегося в организме жира. Каждый килограмм жира образуется за счет избыточно поглощаемой энергии, приблизительно равной 35000 кДж, что составляет около 8000 ккал.

3. Большая часть энергии, поглощаемой с пищей, расходуется ор-

ганизмом. Точное значение энергии, которую расходует человек, зависит от его возраста, пола, веса, роста, а также от характера деятельности. Мужчины обычно поглощают ежедневно от 9200 кДж до 12 100 кДж, однако для людей, занятых физическим трудом, эти цифры могут быть выше. Женщины поглощают ежедневно от 6700 до 8800 кДж.

Энергия расходуется человеческим организмом главным образом для осуществления следующих трех видов деятельности: 1) для осуществления химических превращений, происходящих в организме (эти химические превращения в целом называются обменом веществ или метаболизмом). Например, энергия необходима для переваривания пищи и усвоения ее составных частей, а также для удаления отходов; 2) для поддержания определенной температуры тела; 3) для выполнения мышечной работы. В табл. 5.5 указаны приблизительные данные о расходе энергии человеческим организмом при различных режимах двигательной активности.

В 100 г белого хлеба содержится приблизительно 50 г углеводов, 8 г белков, 2 г жиров и около 40 г воды. Калорийность этого хлеба равна приблизительно 10 кДж/г (2,4 ккал/г). Черный хлеб и хлеб из непросеянной муки содержат меньше углеводов, но несколько больше белков и воды, чем белый хлеб. Поэтому их калорийность несколько меньше, чем у белого хлеба.

Т а б л и ц а 5.5

Приблизительный расход энергии при различных режимах
двигательной активности

Режим	Расход энергии	
	кДж/мин	ккал/мин
Сидение	6	1,5
Стояние	10	2,5
Ходьба	16	3,8
Бег	40	9,6

Закон Гесса

Энтальпии многих реакций не поддаются экспериментальному определению по той причине, что эти реакции невозможно провести в лабораторных условиях. Например, в лабораторных условиях нельзя определить энтальпию образования этанола, поскольку его невозможно синтезировать из углерода, водорода и кислорода. Энтальпии подобных реакций могут быть вычислены по известным энтальпиям других реакций с помощью одного из следствий первого закона термодинамики. Это следствие называется *законом аддитивности теплот реакций* или *законом Гесса*. Закон Гесса утверждает, что **если какое-либо превращение может быть осуществлено несколькими раз-**

ными путями, то результирующее изменение энтальпии одинаково для любого пути.

Это означает, что если какую-либо реакцию теоретически представить в виде нескольких последовательных стадий, то изменение энтальпии для полной реакции должно быть равно сумме изменений энтальпии на каждой стадии (рис. 5.9)

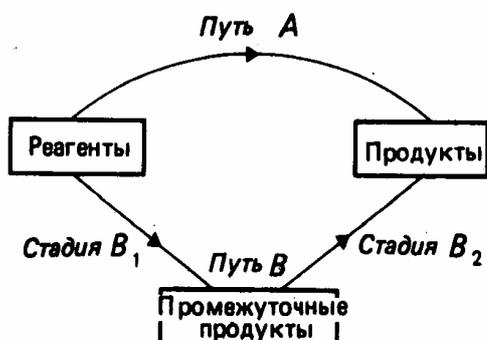


Рис. 5.9. Иллюстрация к закону Гесса.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{путь } A} = \Delta H^{\circ}_{\text{путь } B} = \Delta H^{\circ}_{\text{стадия } B_1} + \Delta H^{\circ}_{\text{стадия } B_2}$$

Рассмотрим в качестве примера реакцию горения графита. Ниже указаны два возможных пути осуществления этой реакции.

	Уравнение	Стандартная молярная энтальпия
Путь А:	$\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г.})$	$\Delta H^{\circ}_{A,m}$
Путь В:		
Стадия В ₁ :	$\text{C}(\text{графит}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CO}(\text{г.})$	$\Delta H^{\circ}_{B_1,m}$
Стадия В ₂ :	$\text{CO}(\text{г.}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г.})$	$\Delta H^{\circ}_{B_2,m}$

Окончательный результат реакции одинаков для каждого из двух путей ее проведения: один моль графита соединяется с одним молем кислорода с образованием одного моля диоксида углерода. Согласно закону Гесса, можно записать:

$$\Delta H^{\circ}_{A,m} + \Delta H^{\circ}_{B_1,m} + \Delta H^{\circ}_{B_2,m} \quad (5.11)$$

Путь А, в сущности, представляет собой образование диоксида углерода из свободных элементов в их стандартных состояниях. Это означает, что:

$$\Delta H^{\circ}_{A,m} = \Delta H^{\circ}_{\text{обр},m}(\text{CO}_2).$$

Точно так же стадия B_1 представляет собой образование монооксида углерода из свободных элементов в их стандартных состояниях. Следовательно,

$$\Delta H_{B_1, m}^{\circ} = \Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{CO}).$$

Подставив эти стандартные молярные энтальпии образования в уравнение (5.11),

Получим

$$\Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{CO}_2) = \Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{CO}) + \Delta H_{B_2, m}^{\circ}$$

Преобразуя это уравнение, находим:

$$\Delta H_{B_2, m}^{\circ} = \Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{CO})$$

Полученный результат показывает, что стандартную молярную энтальпию для стадии B_2 можно вычислить, зная стандартные молярные энтальпии образования реагентов и продуктов. Стандартная молярная энтальпия образования всякого свободного элемента по определению равна нулю, и, следовательно, в приведенное выше выражение не требуется включать стандартную молярную энтальпию образования кислорода.

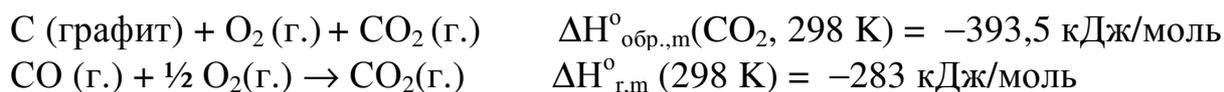
Аналогичное соотношение можно вывести для любой химической реакции. Если обозначить символом $\Delta H_{r, m}^{\circ}$ стандартную молярную энтальпию произвольной реакции, то в общем виде можно записать:

$$\Delta H_{r, m}^{\circ} = \Sigma [\Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{продукты})] - \Sigma [\Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{реагенты})]. \quad (5.12)$$

Уравнение (5.12) представляет собой наиболее употребительную математическую формулировку закона Гесса.

Пример.

Вычислим стандартную молярную энтальпию образования монооксида углерода по следующим данным:



Решение.

Применяя закон Гесса в форме уравнения (5.12) ко второй реакции, получим

$$\Delta H_{r, m}^{\circ}(298 \text{ К}) = [\Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{CO}_2, 298 \text{ К}) - \underbrace{[\Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{CO}, 298 \text{ К}) + \frac{1}{2} \Delta H_{обр, m}^{\circ}(\text{O}_2, 298 \text{ К})]}_{\text{реагенты}}]_{\text{продукт}}$$

В этом уравнении $\Delta H^{\circ}_{обр., m}(\text{O}_2, 298 \text{ K}) = 0$. Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{обр., m}(\text{CO}, 298 \text{ K}) &= \Delta H^{\circ}_{обр., m}(\text{CO}_2, 298 \text{ K}) - \Delta H^{\circ}_{r, m}(298 \text{ K}) = \\ &= (-395 \text{ кДж/моль} - (-283,0 \text{ кДж/моль})) = -110,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Энтальпийные диаграммы

Сведения, с которыми мы имели дело в рассмотренном выше примере, могут быть представлены в графической форме с помощью энтальпийной диаграммы (рис. 5.10). Верхний уровень на этой диаграмме называется исходным уровнем. Он соответствует значению энтальпии $H^{\circ} = 0$ и условно изображает свободные элементы в их стандартных состояниях. Для эндотермических реакций исходный уровень оказывается расположенным в нижней части диаграммы.

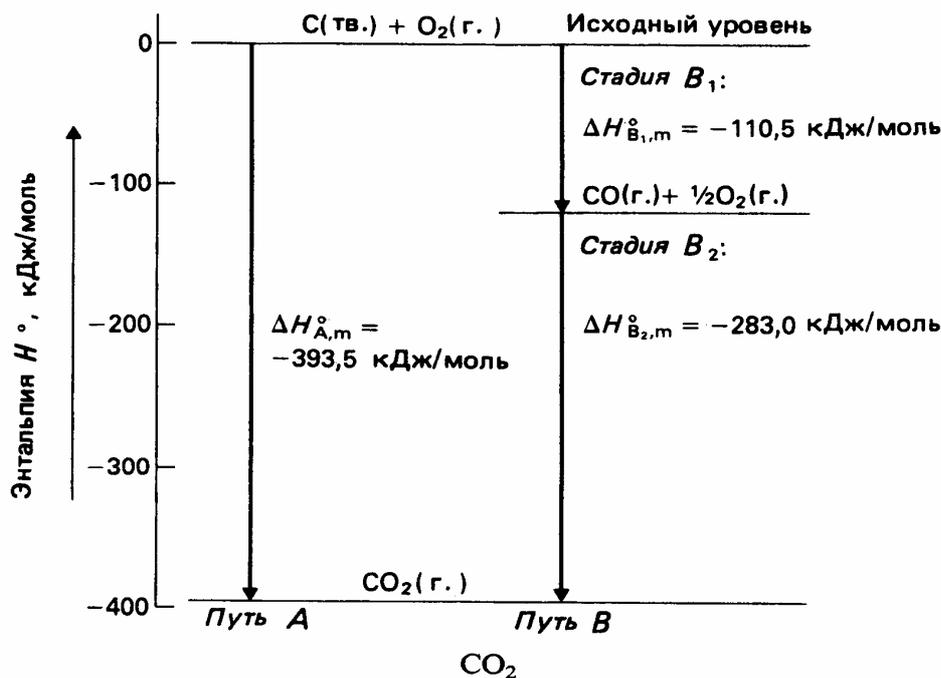


Рис. 5.10. Энтальпийная диаграмма образования CO_2

Пример. а) Вычислим стандартную молярную энтальпию образования этанола по следующим экспериментальным данным:

$$\Delta H^{\circ}_{гор., м}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 298 \text{ K}) = -1367 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{обр., м}(\text{CO}_2, 298 \text{ K}) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{обр., м}(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

б) Построим энтальпийную диаграмму горения этанола.

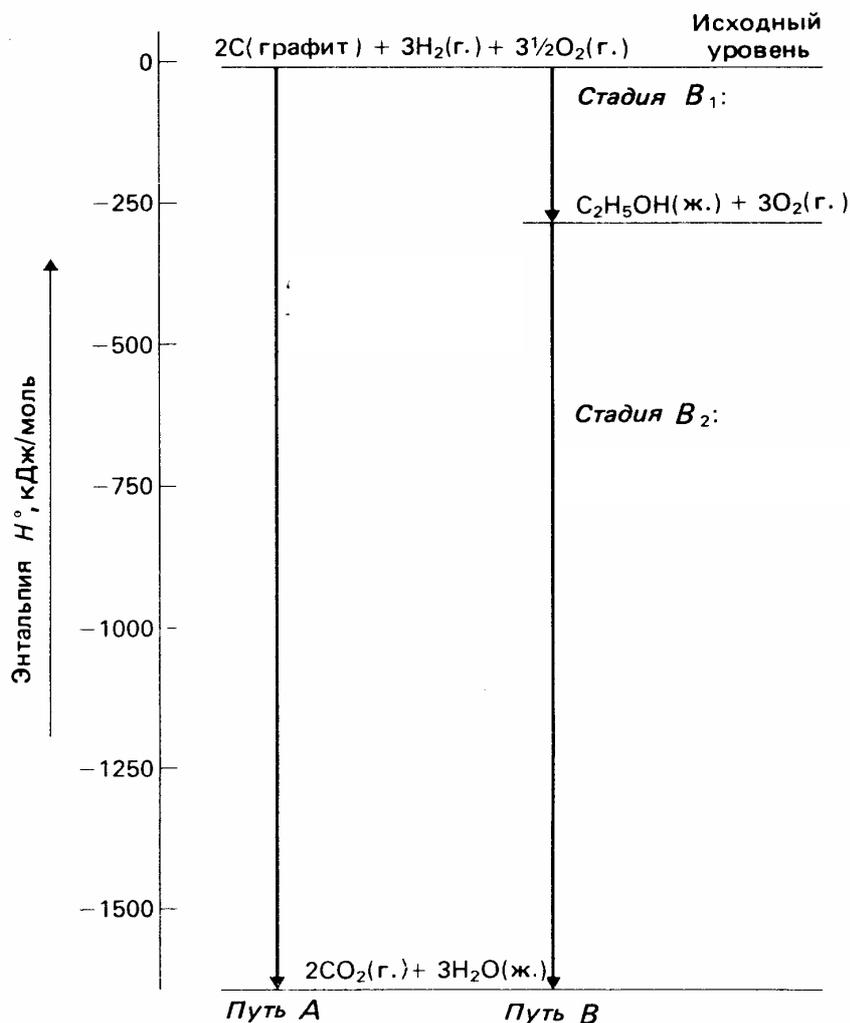
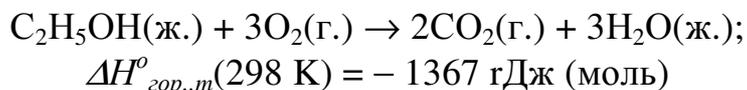


Рис. 5.11,а. Энтальпийная диаграмма сгорания этанола

Решение. а) Прежде всего, запишем уравнение полного сгорания этанола:



Применяя к этой реакции закон Гесса в форме уравнения (5.12) и учитывая, что стандартные молярные энтальпии образования свободных элементов в их стандартных состояниях равны нулю, находим:

$$\Delta H^\circ_{\text{гор., м}}(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ К}) = 2\Delta H^\circ_{\text{обр., м}}(\text{CO}_2, 298 \text{ К}) +$$

$$+ 3\Delta H^\circ_{\text{обр., м}}(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ К}) - \Delta H^\circ_{\text{обр., м}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 298 \text{ К})$$

Подставляя в это уравнение заданные значения стандартных молярных энтальпии, находим:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр., м}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 298 \text{ К}) + 2(-393,5 \text{ кДж/моль}) + 3(-285,8 \text{ кДж/моль}) -$$

– (– 1367 кДж/моль) = – 277,4 кДж/моль.

б) Энтальпийная диаграмма должна включать два пути образования продуктов сгорания этанола из входящих в него элементов в их свободных стандартных состояниях: путь *A* соответствует полной реакции, а путь *B* – ее представлению в виде двух последовательных стадий, из которых B_1 – стадия образования $C_2H_5OH(ж.)$ из свободных элементов в их стандартных состояниях, а B_2 – стадия сгорания $C_2H_5OH(ж.)$. Такое представление позволяет записать:

Путь A: $2C(графит) + 3H_2(г.) + 3\frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow 2CO_2(г.) + 3H_2O(ж.)$
($\Delta H^{\circ}_{A,m}$), где $\Delta H^{\circ}_{A,m} = 2\Delta H^{\circ}_{обр.,m}(CO_2, 298\text{ К}) + 3\Delta H^{\circ}_{обр.,m}(H_2O, 298\text{ К}) = -1644$ кДж/моль.

Отметим, что множитель «моль⁻¹» относится к реакции именно в том виде, как она описывается рассматриваемым химическим уравнением, т. е. в данном случае к двум моль CO_2 и трем моль H_2O . Таким образом, множитель «моль⁻¹» означает, что численный результат приведен в расчете на один моль рассматриваемого химического уравнения.

Путь B: Стадия B_1 : $2C(графит) + 3H_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow C_2H_5OH(ж.)$
($\Delta H^{\circ}_{B_1}$), где $\Delta H^{\circ}_{обр.,m} = \Delta H^{\circ}_{обр.,m}(C_2H_5OH, 298\text{ К}) = -2777,4$ кДж/моль.

Снова отметим, что $\Delta H^{\circ}_{B_1,m}$ относится к одномолярному количеству химической реакции, указанной в ее стехиометрическом уравнении, и поэтому нет необходимости включать C_2H_5OH в этот энтальпийный символ. Однако если уравнение реакции не указано, то необходимо включать в обозначение конкретного изменения энтальпии формулу вещества, к которому относится данное изменение. Например, $\Delta H^{\circ}_{обр.,m}(C_2H_5OH, 298\text{ К})$ означает энтальпию образования одного моль C_2H_5OH из входящих в него свободных элементов в их стандартных состояниях.

Стадия B_2 : $C_2H_5OH(ж.) + 3O_2(г.) + 3H_2O(ж.)$ ($\Delta H^{\circ}_{B_2,m}$), где
 $\Delta H^{\circ}_{B_2,m} = \Delta H^{\circ}_{гор.,m}(C_2H_5OH, 298\text{ К}) = -1365$ кДж/моль.

Теперь можно вписать стандартные молярные энтальпии для пути *A* и для стадий B_1 и B_2 в энтальпийную диаграмму (рис. 5.11). В результате получится полная энтальпийная диаграмма сгорания этанола.

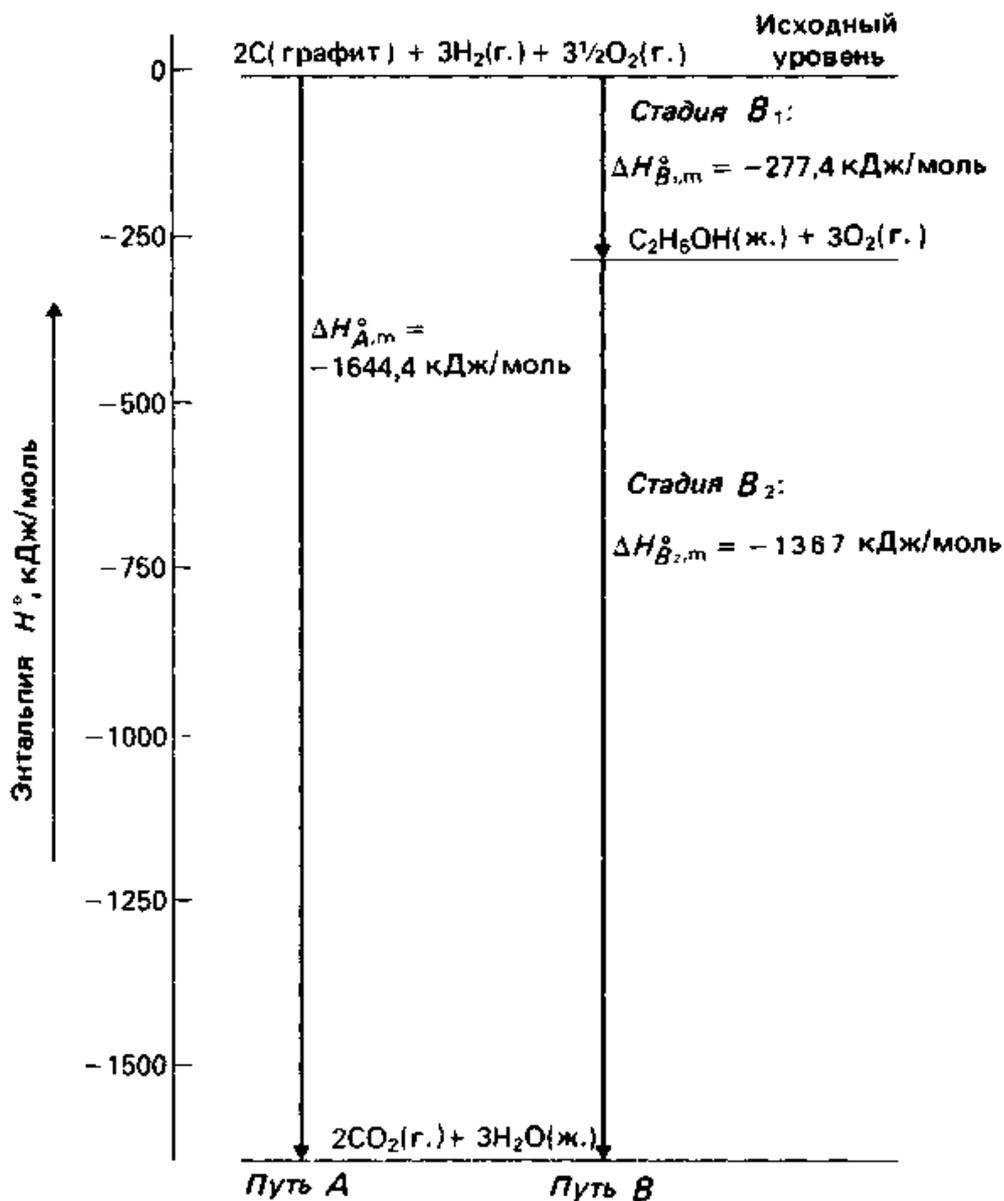
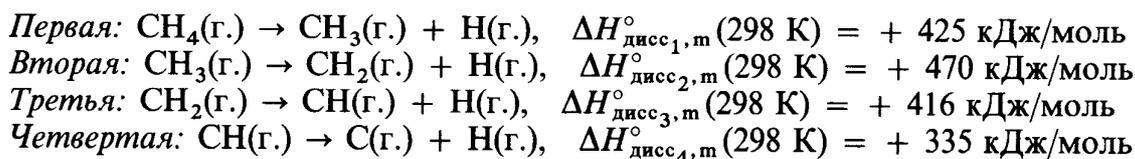


Рис. 5.11, б. Энтальпийная диаграмма сгорания этанола

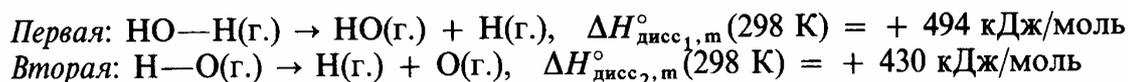
Энтальпии химических связей

Стандартной энтальпией диссоциации связи называется изменение энтальпии, которым сопровождается разрыв одного моля связей при условии, что исходные молекулы и результирующие фрагменты находятся в своих стандартных состояниях при температуре 298 К и давлении 1 атм. Энтальпия диссоциации связи характеризует определенную связь в молекуле. Ее численная величина зависит от того конкретного химического окружения, в котором находится рассматриваемая связь. Например, в молекуле метана имеются четыре связи С—Н, и, следовательно, для метана можно определить четыре энтальпии диссоциации связи. Они называются соответственно первой, второй, третьей и четвертой энтальпией диссоциации связи и характери-

зуются соответствующими реакциями и численными значениями:



Аналогично для воды можно определить две энтальпии диссоциации связи О—Н.



Обратим внимание на то обстоятельство, что энтальпии диссоциации связей имеют положительные значения, т.е. соответствуют эндотермическим процессам. Это и естественно: ведь для разрыва химической связи необходимо затратить энергию.

Т а б л и ц а 5.6

Средние значение энтальпии связей

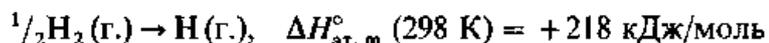
СВЯЗЬ	$\Delta H_{\text{дисс.}, \text{м}}^{\circ}(298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$	СВЯЗЬ	$\Delta H_{\text{дисс.}, \text{м}}^{\circ}(298 \text{ К}), \text{кДж/моль}$
Н—Н	435	С—N	293
Н—Cl	431	N—N	159
С—С	347	N—H	389
С—H	413	O—O	138
С—O	335	O—H	464
С—Cl	336	Cl—Cl	243

Если усреднить значения четырех стандартных энтальпий диссоциации связей для молекулы метана, получится +412 кДж/моль. Среднее значение стандартной энтальпии диссоциации связи С—Н для молекул любых типов, включая молекулу метана, равно +413 кДж/моль. Оно называется средней энтальпией диссоциации связи, средней энтальпией связи или просто *энергией связи*. В табл. 5.6 приведены значения средних энтальпий диссоциации для некоторых наиболее распространенных связей.

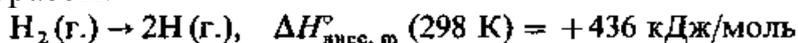
Средняя энтальпия связи для простых веществ (свободных элементов) или соединений, существующих в форме двухатомных молекул, представляет собой просто энтальпию диссоциации связи. Для таких простых веществ (элементов) и соединений энтальпия диссоциации связи равна удвоенному значению энтальпии атомизации.

Стандартной энтальпией атомизации свободного элемента называется изменение энтальпии, которым сопровождается образование одного моль изолированных газообразных атомов из рассматриваемого свободного элемента, находящегося в своем стандартном состоянии при темпе-

ратуре 298 К и давлении 1 атм. Например, стандартная энтальпия атомизации водорода характеризуется следующей реакцией и численным значением:



а стандартная энтальпия диссоциации связи водорода характеризуется следующим образом:



Для твердых элементов (находящихся при стандартных условиях в твердом состоянии) энтальпия атомизации равна энтальпии сублимации. *Сублимацией* называется превращение твердого вещества в газ при нагревании, если оно осуществляется, минуя жидкое состояние; обратное превращение газа в твердое вещество, минуя жидкое состояние, называется *осаждением из паровой фазы*.

Определение энтальпий связей

Для определения энтальпий связей используются спектроскопические методы, методы электронного удара, либо термохимические методы. Термохимические методы включают калориметрическое определение энтальпий сгорания, образования и других процессов. Данные, полученные этими способами, используются затем для вычисления энтальпий связей. Энтальпии связей не поддаются определению прямыми термохимическими измерениями.

Экспериментальным подтверждением согласованности и приближительного постоянства энтальпий связей в широком ряду соединений могут служить стандартные молярные энтальпии сгорания в гомологическом ряду алканов. Если построить график зависимости энтальпий сгорания алканов от числа атомов углерода, входящих в состав каждого из них, получится прямая линия (рис. 5.12). Разность между стандартными молярными энтальпиями сгорания каждых двух последовательных членов ряда алканов составляет приблизительно 660 кДж/моль (табл. 5.7). По своему строению каждый следующий член ряда алканов отличается от предыдущего члена дополнительной группой $-\text{CH}_2-$.

Следовательно, величина 660 кДж/моль соответствует диссоциации и образованию связей при сгорании одного моль групп $-\text{CH}_2-$. Сгорание каждой группы $-\text{CH}_2-$ включает: 1) диссоциацию двух связей $\text{C}-\text{H}$; 2) диссоциацию одной связи $\text{C}-\text{C}$; 3) образование двух двойных связей $\text{C}=\text{O}$ при образовании молекулы CO_2 ; 4) образование двух связей $\text{H}-\text{O}$ при образовании молекулы H_2O .



Рис. 5.12. Стандартные молярные энтальпии сгорания для шести первых членов гомологического ряда алканов (энтальпия сгорания)

Т а б л и ц а 5.7

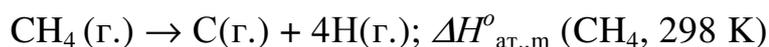
Стандартные молярные энтальпии сгорания алканов

Число атомов С	Алкан		$\Delta H_{гор}^{\circ}$ (298 К), кДж/моль
	Название	Формула	
1	Метан	CH_4	– 890
2	Этан	C_2H_6	– 1560
3	Пропан	C_3H_8	– 2220
4	Бутан	C_4H_{10}	– 2877
5	Пентан	C_5H_{12}	– 3520
6	Гексан	C_6H_{14}	– 4195

Приблизительное постоянство величины 660 кДж/моль в ряду алканов указывает на то, что энтальпии связей С—С и С—Н в этом ряду хорошо согласуются между собой.

Определение средней энтальпии связи С—Н

Для того чтобы определить среднюю энтальпию связи С—Н из экспериментальных данных, можно воспользоваться стандартной энтальпией атомизации метана:



Эта стандартная энтальпия атомизации в четыре раза больше средней энтальпии связи С—Н:

$$\Delta H_{ат., м}^{\circ}(\text{CH}_4, 298 \text{ К}) = 4; \quad \Delta H_{дисс.,м}^{\circ}(\text{С—Н}, 298 \text{ К})$$

Стандартную энтальпию атомизации метана можно вычислить с

помощью закона Гесса, если известны экспериментальные значения стандартных энтальпий следующих процессов:

1. *Стандартная энтальпия атомизации графита*



2. *Стандартная энтальпия атомизации водорода*



Эту энтальпию можно определить спектроскопическими методами.

3. *Стандартная энтальпия образования метана*



Эту величину можно вычислить из стандартной энтальпии сгорания метана и стандартных энтальпий образования диоксида углерода и воды. Все эти три энтальпии можно определить экспериментально калориметрическими методами.

Применим теперь закон Гесса в форме, описываемой уравнением (5.12), к процессу атомизации метана:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{ат, м}}(\text{CH}_4, 298 \text{ К}) &= \Delta H^{\circ}_{\text{ат, м}}\{\text{C(графит)}, 298 \text{ К}\} + \left[\begin{array}{l} \text{(продукты)} \\ + 4 \Delta H^{\circ}_{\text{дисс, м}}(\frac{1}{2}\text{H}_2, 298 \text{ К}) \\ - \Delta H^{\circ}_{\text{обр, м}}(\text{CH}_4, 298 \text{ К}) \end{array} \right] \\ \text{(атомизация)} &= [(+715) + 4(+218) - (-75)] \text{ кДж/моль} = \\ &= + 1662 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Эта энтальпия установлена путем измерения температурной зависимости давления паров графита.

Теперь воспользуемся уравнением (5.13) и получим:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{дисс, м}}(\text{C—H}, 298 \text{ К}) = + 1662 / 4 \text{ кДж/моль} = + 415,5 \text{ кДж/моль}$$

Сведения, которыми необходимо располагать для вычисления средней энтальпии связи С—Н, можно представить в графической форме с помощью энтальпийной диаграммы (рис. 5.13).

Интерпретация и практическое использование энтальпий связей

Знание энтальпий связей позволяет понять структуру ковалентных соединений, а также механизмы их химических реакций.

Ранее уже указывалось, что шкала электроотрицательности элементов Полинга основывается на учете энтальпий связей. Как правило, с уменьшением разности электроотрицательностей двух элементов, образующих связь, происходит и уменьшение энтальпии этой связи. Эту закономерность можно проиллюстрировать путем сопоставления разностей электроотрицательности между водородом и галогенами с энтальпиями связи в ряду галогеноводородов (табл. 5.8).

Приведенные в табл. 5.9 данные показывают, что энтальпии связей увеличиваются с возрастанием числа связей между двумя атомами (т.е. с возрастанием кратности связи). Дело в том, что прочность всякой связи зависит от числа связывающих электронов. При увеличении числа связывающих электронов длина связи уменьшается, а прочность связи возрастает.

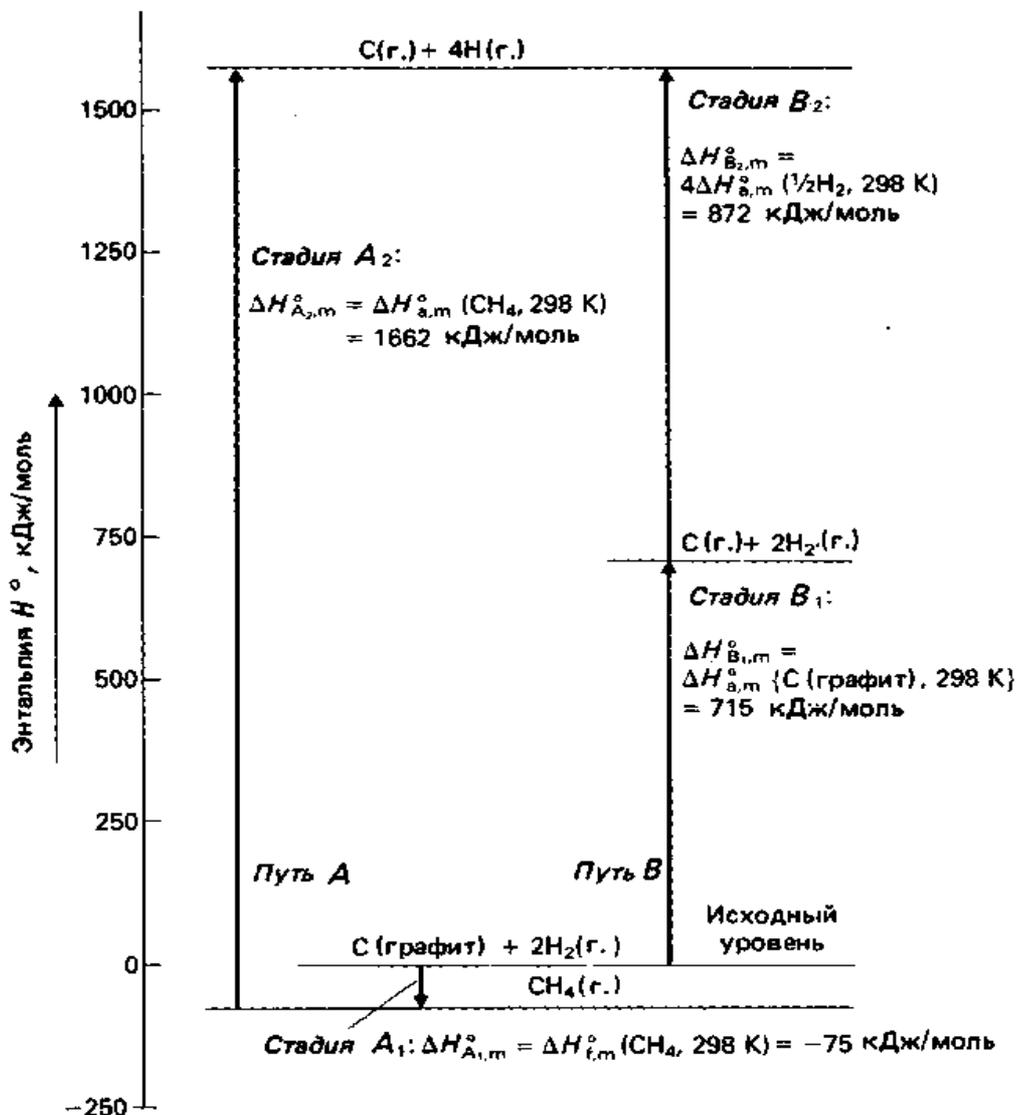


Рис. 5.13. Энтальпийная диаграмма, на которой представлены все данные, используемые для определения средней энтальпии связи С–Н в метане. (ΔH_f — энтальпия образования, ΔH_a — энтальпия атомизации)

Размер атомов тоже влияет на энтальпию связи и длину связи. В табл. 5.9 сопоставляются эти характеристики двухатомных молекул в группе галогенов. При перемещении сверху вниз в этой группе атомы становятся все больше, а в результате длина связи увеличивается из-за возрастающего отталкивания между атомами. Поэтому уменьшается прочность связи, и энтальпии связи становятся все меньше.

Т а б л и ц а 5.8

Энтальпия связей в галогенводородах

Связь	Разность электроотрицательностей водорода и галогена	$\Delta H^\circ_{\text{дисс., м}}(298 \text{ К})$, кДж/моль
H – F	1,9	+ 565
H – Cl	0,9	+ 431
H – Br	0,7	+ 364
H – I	0,3	+ 297

Т а б л и ц а 5.9

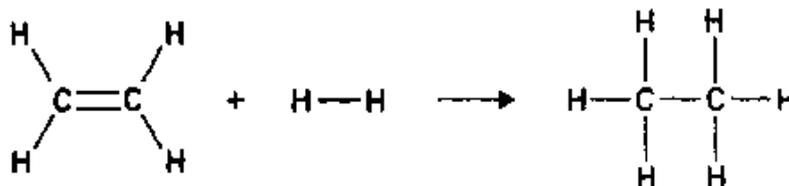
Уменьшение энтальпии связи при увеличении длины связи

Связь	Число связывающих электронов	Длина связи, нм	$\Delta H^\circ_{\text{дисс., м}}(298 \text{ К})$, кДж/моль
C – C	2	0,154	+ 347
C = C	4	0,134	+619
C \equiv C	6	0,120	+837
Cl – Cl	2	0,199	+242
Br – Br	2	0,228	+193
I – I	2	0,266	+151

Значение энтальпий связи позволяет вычислить энтальпии реакций, в которых участвуют ковалентные молекулы. С этой целью используется уравнение:

$$\Delta H^\circ_{\text{г, м}} = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{дисс., м}}(\text{разорванные связи}) - \Delta H^\circ_{\text{дисс., м}}(\text{образовавшиеся связи}) . \quad (5.14)$$

Пример. Вычислим стандартную молярную энтальпию реакции гидрирования этилена при помощи данных, приведенных в табл. 5.6 и 5.9.



Решение. Разорванные связи: C = C, H—H.

Образовавшиеся связи: C—C, 2(C—H).

При помощи уравнения (5.14) находим:

$$\Delta H_{\text{г, м}}^{\circ} = \Delta H_{\text{дисс, м}}^{\circ}(\text{C} = \text{C}) + \Delta H_{\text{дисс, м}}^{\circ}(\text{H} - \text{H}) - \Delta H_{\text{дисс, м}}^{\circ}(\text{C} - \text{C}) - 2\Delta H_{\text{дисс, м}}^{\circ}(\text{C} - \text{H}).$$

Подставив сюда необходимые данные из табл. 5.6 и 5.9, получим:
 $\Delta H_{\text{г, м}}^{\circ}(298 \text{ К}) = [(619) + (435) - (347) - 2(413)] = -119 \text{ кДж/моль}$

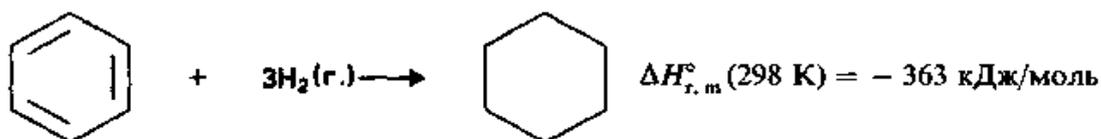
Устойчивость бензола

Экспериментальное значение стандартной молярной энтальпии гидрирования этилена равно -137 кДж/моль . Это несколько больше, чем вычисленное в приведенном выше примере значение -119 кДж/моль . Однако в случае гидрирования бензола расхождение между экспериментальным значением и значением, вычисленным с помощью энтальпий связей, оказывается намного большим.

В этом можно убедиться, рассматривая реакцию гидрирования циклогексена. Вычисленная стандартная молярная энтальпия гидрирования этого соединения практически совпадает со значением, найденным выше для этилена. Причина такого совпадения заключается в том, что в обоих случаях происходит разрыв и образование одинаковых связей.



Бензол содержит три двойные связи, и поэтому можно вычислить стандартную молярную энтальпию гидрирования бензола просто умножением на 3 приведенного выше значения для циклогексена.



Экспериментальное значение стандартной молярной энтальпии гидрирования бензола составляет -208 кДж/моль .

Следовательно, расхождение между экспериментальным и вычисленным значением в данном случае достигает 155 кДж/моль . Это расхож-

дение может рассматриваться как мера повышенной устойчивости бензола, обусловленной делокализацией его π -электронов. По этой причине указанное расхождение иногда называют *энтальпией делокализации*, *энергией резонанса* или *энергией стабилизации*.

Энтальпия кристаллической решетки

Выше было показано, что энтальпии связей являются мерой прочности химических связей в ковалентных соединениях. Аналогичной характеристикой ионных соединений является энтальпия их кристаллической решетки. Она называется также *энергией* (кристаллической) *решетки*.

Стандартной молярной энтальпией решетки называется изменение энтальпии, которым сопровождается образование одного моля твердого ионного соединения из входящих в него ионов в их газообразном состоянии при стандартных условиях.

Энтальпии решетки не поддаются прямому экспериментальному определению. Однако их можно вычислять из экспериментально определяемых энтальпий с помощью закона Гесса. Рассмотрим, например, кристаллическую решетку хлорида натрия. Образование этой решетки из образующих ее элементов, находящихся в их стандартных состояниях, можно представить как процесс, состоящий из пяти стадий. Суммарную реакцию представим как путь *A*,

где $\Delta H_{A, m}^{\circ}$ – стандартная молярная энтальпия образования хлорида натрия.

Путь B. Этот путь разбивается на пять стадий, одной из которых является образование кристаллической решетки из входящих в нее ионов в их газообразном состоянии.

Стадия B₁: $\text{Na(тв.)} \rightarrow \text{Na(г.)}$, $\Delta H_{B_1, m}^{\circ} = +108$ кДж.

Этот процесс представляет собой атомизацию, или сублимацию, натрия.

Стадия B₂: $\text{Na(г.)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$, $\Delta H_{B_2, m}^{\circ} = +495$ кДж/моль.

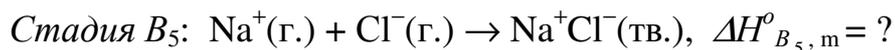
Этот процесс представляет собой ионизацию газообразного натрия. Соответствующее изменение энтальпии равно первой энергии ионизации натрия.

Стадия B₃: $\frac{1}{2}\text{Cl(г.)} \rightarrow \text{Cl(г.)}$, $\Delta H_{B_3, m}^{\circ} = +122$ кДж/моль.

Эта стадия представляет собой атомизацию хлора. Энтальпия атомизации хлора равна половине энтальпии диссоциации связи Cl—Cl.

Стадия B₄: $\text{Cl(г.)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{г.})$, $\Delta H_{B_4, m}^{\circ} = -360$ кДж/моль.

Эта стадия представляет собой ионизацию хлора. Ее энтальпия соответствует первой энергии сродства к электрону хлора.



Эта стадия представляет собой образование ионной решетки из входящих в нее ионов в их газообразном состоянии.

Величина $\Delta H_{B_5, \text{м}}^{\circ}$ – это и есть искомая стандартная молярная энтальпия решетки хлорида натрия. Чтобы вычислить ее значение, воспользуемся законом Гесса, сформулированным в виде уравнения (5.11). Этому уравнению в рассматриваемом случае аналогично следующее равенство:

$$\Delta H_{A, \text{м}}^{\circ} = \Delta H_{B_1, \text{м}}^{\circ} + \Delta H_{B_2, \text{м}}^{\circ} + \Delta H_{B_3, \text{м}}^{\circ} + \Delta H_{B_4, \text{м}}^{\circ} + \Delta H_{B_5, \text{м}}^{\circ}.$$

Подставляя в это равенство указанные выше значения, находим:

$$\Delta H_{B_5}^{\circ} = [(-411) - (108 + 495 + 122 - 360)] \text{ кДж/моль} = -776 \text{ кДж/моль}.$$

Это и есть стандартная молярная энтальпия решетки хлорида натрия.

Цикл Борна-Габера

Информацию, которая использовалась в продемонстрированном выше расчете энтальпии решетки, можно представить в графической форме на энтальпийной диаграмме, которая называется циклом Борна-Габера. Цикл Борна-Габера для хлорида натрия состоит из пути A и пяти стадий пути B (рис. 5.14). Этот цикл можно использовать для вычисления энтальпии решетки хлорида натрия. В него подставляют экспериментальные значения энтальпий, соответствующих пути A и стадиям B_1 – B_4 . Это позволяет вычислить недостающую в цикле энтальпию решетки.

Интерпретация энтальпий решетки

Мы уже указывали выше, что энтальпии диссоциации имеют положительные значения, т.е. соответствуют эндотермическим процессам, поскольку для разрыва связей необходимо затрачивать энергию. В отличие от этого энтальпии решетки имеют отрицательные значения, т.е. соответствуют экзотермическим процессам. Причина заключается в том, что энтальпии решетки соответствуют образованию связей, а при образовании связей происходит выделение энергии.

В табл. 5.10 приведены энтальпии решетки для некоторых соединений. Отметим, что, поскольку электроотрицательность галогенов уменьшается при продвижении сверху вниз в пределах группы, такую же закономерность обнаруживают и энтальпии решетки.

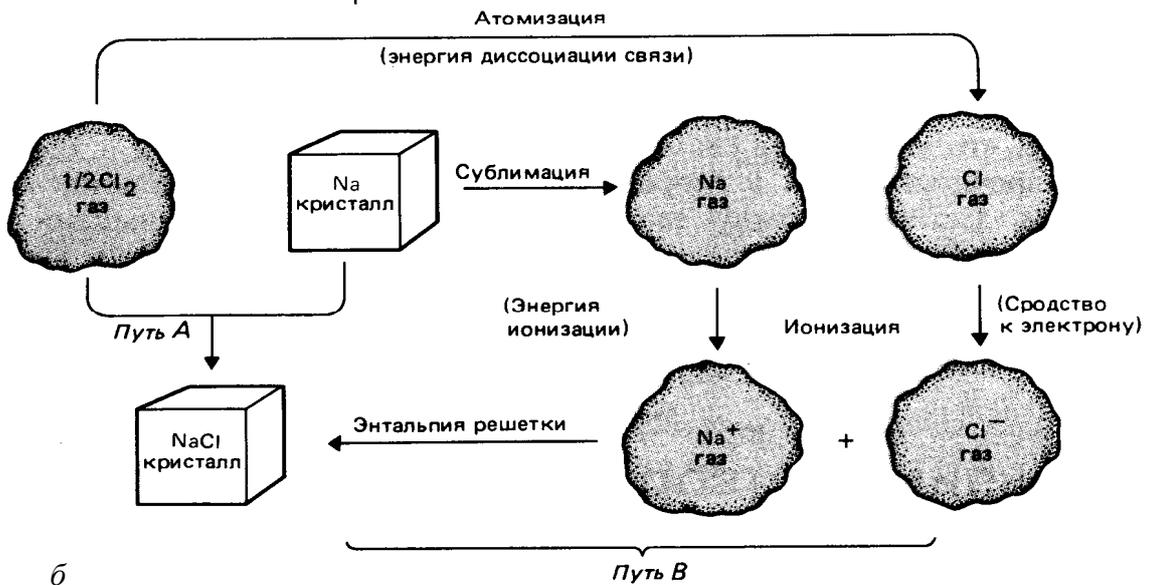
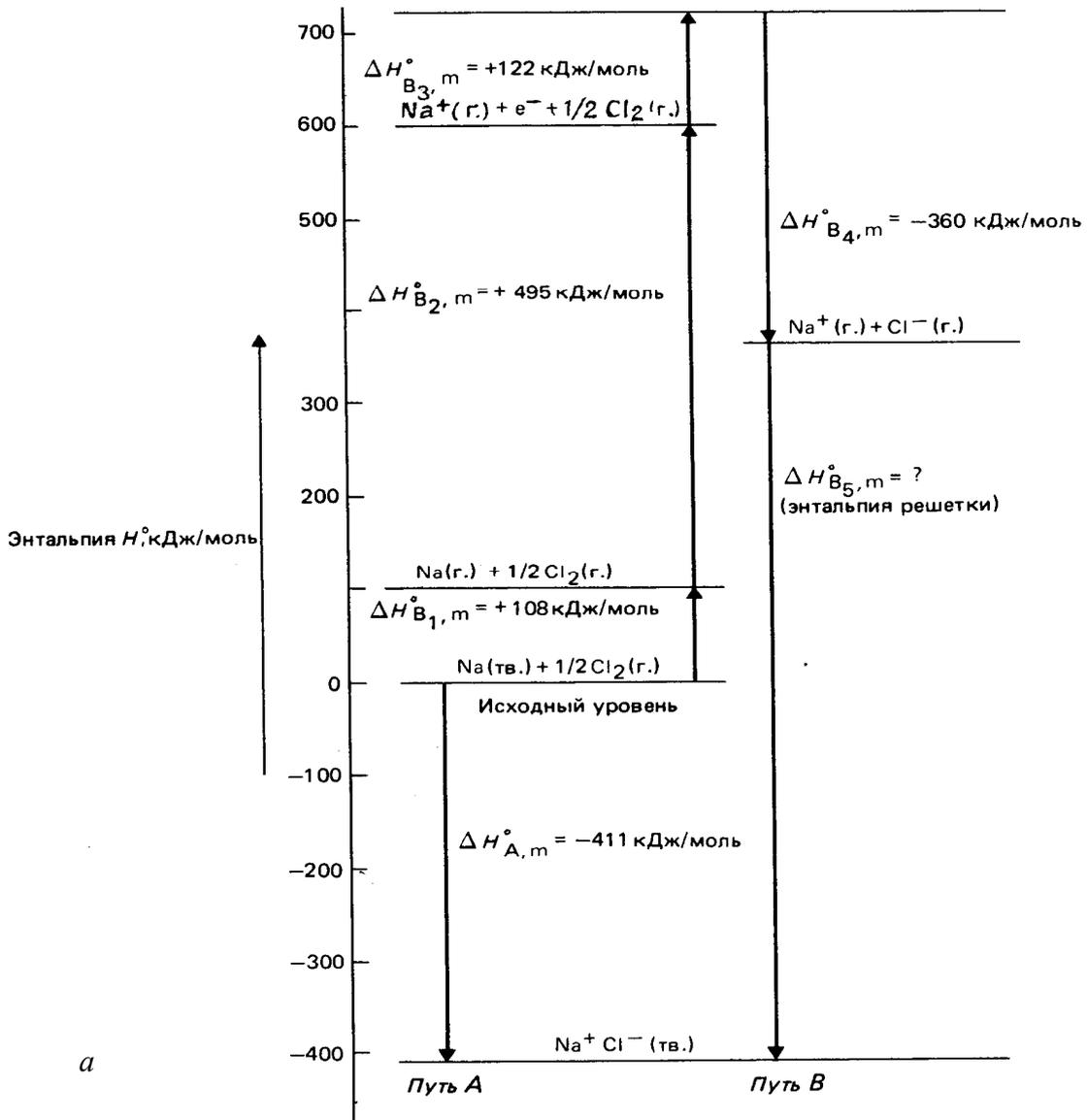


Рис. 5.14. Цикл Борна-Габера для хлорида натрия: *а* – энтальпийная диаграмма; *б* – схематическое изображение процессов, представленных на энтальпийной диаграмме

Т а б л и ц а 5.10

Энтальпии кристаллической решетки

Веще- ство	Энтальпия кристалличе- ской решетки, кДж/моль		Веще- ство	Энтальпия кристалличе- ской решетки, кДж/моль	
	Теорети- ческое значение	Экспери- ментальное значение		Теорети- ческое зна- чение	Экспери- ментальное значение
NaCl	- 766	- 776	AgCl	- 769	- 921
NaBr	- 731	- 719	AgBr	- 759	- 876
NaI	- 686	- 670	AgI	- 736	- 862
			ZnS	- 3430	- 3739

Энтальпии решетки, определенные с помощью цикла Борна -Габера, могут рассматриваться как экспериментальные значения, поскольку они вычисляются на основе экспериментальных данных. Однако энтальпии решетки могут быть также вычислены и с использованием теоретической модели. Такая модель основывается на учете геометрии кристаллической решетки. Она исходит из предположения, что ионы могут рассматриваться как точечные заряды. Потенциальная энергия E , необходимая для переноса двух ионов с зарядами q_1 и q_2 из исходного положения, когда они находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга, в положение, когда они находятся на расстоянии r друг от друга, определяется выражением:

$$E = q_1q_2 / r .$$

Точное вычисление энтальпии решетки с использованием этого выражения для потенциальной энергии сопряжено с большими трудностями. Однако для таких соединений, как галогениды щелочных металлов, оно позволяет получить теоретические значения энтальпии решетки, которые находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями. Например, теоретическое значение энтальпии решетки хлорида натрия равно -766 кДж/моль, тогда как экспериментальное значение, найденное с помощью цикла Борна-Габера, равно -776 кДж/моль.

Однако для других соединений расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями энтальпии решетки оказывается гораздо большим. Например, теоретическое значение энтальпии решетки для хлорида серебра равно -769 кДж/моль, тогда как экспериментальное значение равно -921 кДж/моль. Это показывает, что химическая связь в хлориде серебра прочнее, чем в хлориде натрия. Большая прочность связи в хлориде серебра объясняется ее частично ковалентным характером.

Согласие между теоретическими и экспериментальными значениями энтальпии решетки, как правило, тем лучше, чем больше разность элек-

троотрицательностей у элементов, образующих кристалл. Таким образом, сопоставление теоретических и экспериментальных значений энтальпий решетки позволяет делать некоторые выводы о степени ионного характера в рассматриваемом соединении.

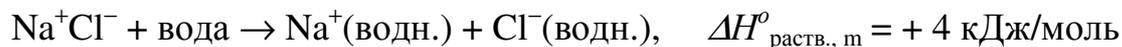
Энтальпии растворения и гидратации

Изменение энтальпии, происходящее при растворении одного моль вещества в определенном растворителе с образованием бесконечно разбавленного раствора, называется *энтальпией растворения* или теплотой растворения. Энтальпию растворения нетрудно измерить экспериментально.

Происходящее изменение энтальпии может быть объяснено двумя причинами.

Во-первых, при растворении должны быть разорваны связи между частицами, которые удерживают их вместе в твердом веществе. Во-вторых, эти частицы становятся сольватированными.

Рассмотрим в качестве примера растворение в воде какого-либо ионного кристалла. Прежде всего, должно происходить изменение энтальпии, связанное с разрушением ионной решетки кристалла. Далее, происходит сольватация ионов в воде, иначе говоря, их гидратация. Весь этот процесс в целом может оказаться экзотермическим либо эндотермическим. Например, если хлорид натрия растворяется в воде, этот процесс сопровождается небольшим результирующим поглощением энергии, т.е. является эндотермическим.



Разрушение кристаллической решетки представляет собой процесс, обратный ее образованию. Следовательно, энергия, необходимая для разрушения одного моль решетки с образованием изолированных газообразных ионов, равна по абсолютной величине и обратна по знаку изменению энергии, которым сопровождается образование одного моль решетки из входящих в нее изолированных газообразных ионов. Но последнее изменение энергии представляет собой не что иное, как энтальпию решетки. Для хлорида натрия она имеет значение -776 кДж/моль. Следовательно, мы можем записать: $\text{NaCl}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Na}(\text{г.}) + \text{Cl}(\text{г.}), \quad \Delta H_{\text{м}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{решетка, м}}^{\circ} [\text{NaCl}(\text{тв.})] = +776$ кДж/моль.

Изменение энтальпии, которым сопровождается гидратация одного моль обоих типов этих газообразных ионов, называется *энтальпией гидратации*.



Значения энтальпий гидратации нельзя определить экспериментально. Однако их можно находить с помощью закона Гесса:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств., } m} = \Delta H^{\circ}_{\text{решетка, } m} + \Delta H^{\circ}_{\text{гидрат., } m}$$

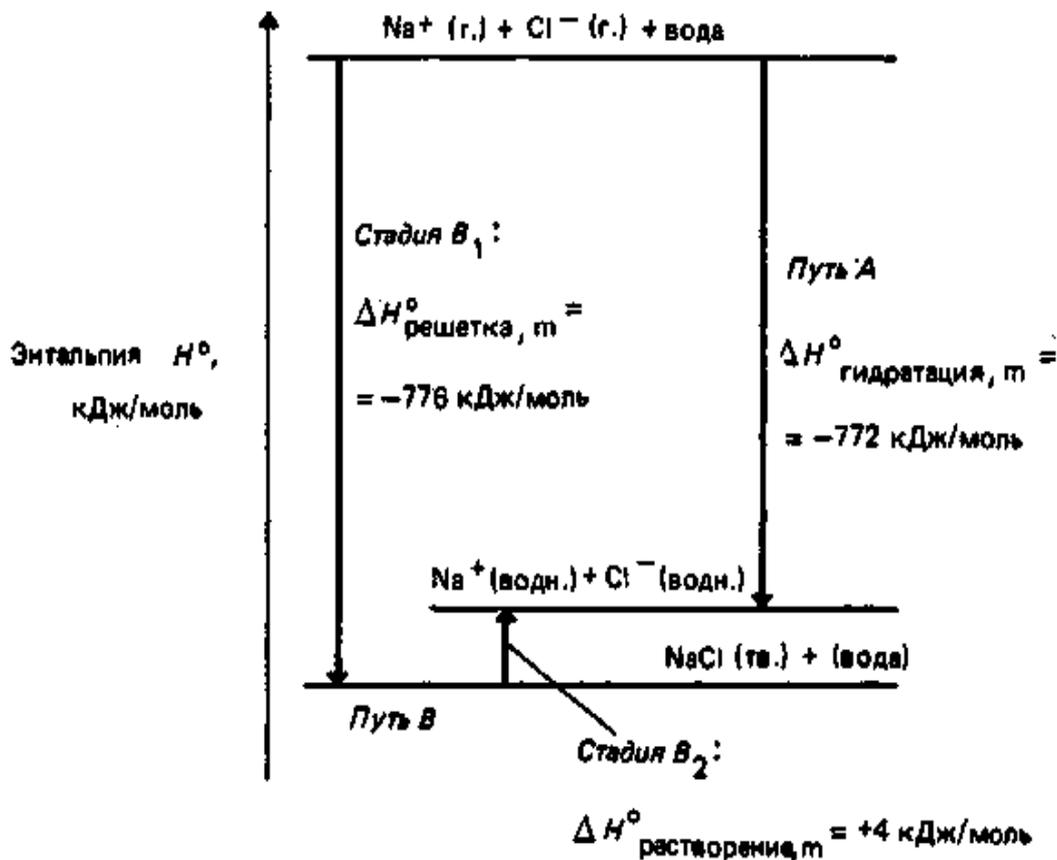


Рис. 5.15. Энтальпийная диаграмма растворения хлорида натрия в воде

Откуда $\Delta H^{\circ}_{\text{гидрат., } m} = \Delta H^{\circ}_{\text{раств., } m} + \Delta H^{\circ}_{\text{решетка, } m}$.

Подставляя в последнее уравнение соответствующие значения для NaCl (тв.), получаем:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{гидрат., } m}[\text{NaCl(тв.)}] = [(+4) + (-776)] \text{ кДж/моль} = -772 \text{ кДж/моль}.$$

Как обычно, соотношение между этими тремя энтальпиями можно представить в графической форме с помощью энтальпийной диаграммы (рис. 5.15). Данная энтальпийная диаграмма не содержит исходного уровня, поскольку расчет не включает энтальпию образования веществ из составляющих их элементов в стандартных состояниях. Кроме того, поскольку рассматриваются только изменения энтальпии, можно не пользоваться абсолютной шкалой энтальпии H° .

Энтальпия гидратации хлорида натрия представляет собой сумму энтальпий гидратации ионов натрия и хлорид-ионов:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{гидрат., } m}[\text{NaCl(тв.)}] = \Delta H^{\circ}_{\text{гидрат., } m}[\text{Na}^+(\text{тв.})] + \Delta H^{\circ}_{\text{гидрат., } m}[\text{Cl}^-(\text{тв.})].$$

Энтальпии гидратации индивидуальных ионов можно оценить, сравнивая энтальпии гидратации ряда ионных соединений, имеющих общий ион. Для таких оценок принято пользоваться в качестве стандарта энтальпией гидратации иона H^+ , имеющей значение -1075 кДж/моль. В табл. 5.11 приведены значения энтальпий гидратации для ионов некоторых щелочных металлов и галогенид-ионов. Отметим, что эти значения закономерно уменьшаются при перемещении сверху вниз в рамках каждой группы.

Т а б л и ц а 5.11

Энтальпии гидратации ионов

Ион	$\Delta H^{\circ}_{\text{гидрат.}}, \text{ м,}$ кДж/моль	Ион	$\Delta H^{\circ}_{\text{гидрат.}}, \text{ м,}$ кДж/моль
<i>Элементы</i> <i>I группы</i>		<i>Элементы</i> <i>VII группы</i>	
Li^+	-499	F^-	-457
Na^+	-390	Cl^-	-382
K^+	-305	Br^-	-351
		I^-	-307

Энтропия

Первый закон термодинамики утверждает, что, хотя между системой и ее окружением возможна передача энергии, энергия никогда не создается и не исчезает. Таким образом, этот закон накладывает на химические и физические превращения требование сохранения энергии. Одно время полагали, что все химические реакции являются экзотермическими, другими словами, химическая реакция может осуществляться только в том случае, если система теряет энергию. Однако в настоящее время известны многие химические и физические превращения, которые являются эндотермическими. Следовательно, по одному лишь изменению энергии или энтальпии еще нельзя предсказать, будет самопроизвольно осуществляться реакция или нет. Чтобы предсказать, возможно ли самопроизвольное протекание реакции, необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию состояния, называемую *энтропией*. Энтропию обозначают буквой S .

Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка или неупорядоченности в системе. Например, мы уже указывали, что частицы газа в гораздо большей мере не упорядочены, чем частицы твердого вещества; следовательно, энтропия газов, как правило, намного больше, чем энтропия твердых веществ.

Но как, зная энтропию, можно предсказать, осуществимо ли самопроизвольно некоторое превращение? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим систему, состоящую из двух сосудов, соединенных между собой

трубкой с краном (рис. 5.16). Допустим, что в этих сосудах находятся разные газы. Если открыть кран, газы начнут самопроизвольно смешиваться в результате диффузии. После смешивания газы окажутся в состоянии с большей степенью беспорядка, чем до смешивания. Следовательно, после смешивания они обладают большей энтропией. В этом процессе не происходит изменения энергии. Суммарная энтальпия газов до и после смешивания совершенно одинакова. Однако смешивание приводит к более хаотическому распределению энергии.

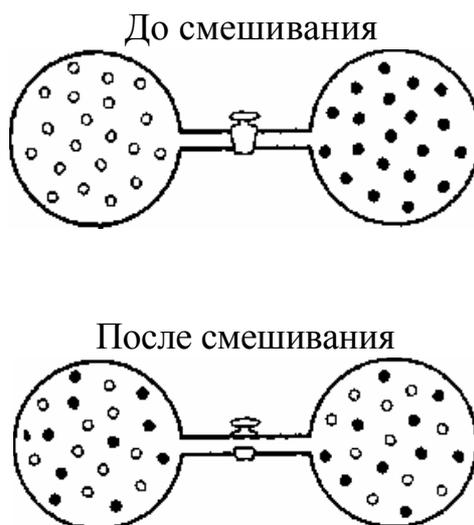


Рис. 5.16. Самопроизвольное смешивание двух газов приводит к возрастанию энтропии, но не сопровождается суммарным изменением энергии в системе

Во многих химических реакциях тоже происходит перераспределение энергии. Например, реакции горения представляют собой экзотермические процессы. В результате горения происходит выделение энергии и ее перераспределение в окружающую среду. Таким образом, можно рассматривать энтропию как меру распределенности энергии. Протекание химических реакций всегда сопровождается перераспределением энергии либо от химической системы к ее окружению, либо, наоборот, от окружения к химической системе. Таким образом, в химической реакции всегда происходит изменение энтропии. Именно это изменение энтропии наряду с изменением энтальпии в реакции необходимо учитывать, если требуется предсказать, возможно ли самопроизвольное протекание рассматриваемой химической реакции. Однако, прежде чем мы обсудим соотношение между изменениями энтропии и энтальпии и возможностью самопроизвольного протекания реакции, необходимо познакомиться со вторым законом термодинамики.

Второй закон термодинамики

Этот закон утверждает, что *все самопроизвольно протекающие процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения*. Второй закон термодинамики, возможно, является одним из наиболее общих положений всей науки в целом. Существует много различных формулировок этого закона. Но главная мысль всех этих формулировок заключается в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, т.е. энтропии.

Некоторые формулировки второго закона термодинамики

1. Каждая система, предоставленная сама себе, изменяется в среднем в направлении состояния с максимальной вероятностью (Г. Льюис).

2. Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы (Э. Ферми).

3. При протекании любого реального процесса невозможно обеспечить средства возвращения каждой из участвующих в нем систем в ее исходное состояние (Г. Льюис).

4. Каждый физический или химический процесс в природе протекает таким образом, чтобы увеличивалась сумма энтропии всех тел, которые принимают участие в этом процессе (М. Планк).

5. Невозможна самопроизвольная передача теплоты от более холодного к более горячему телу.

6. Получение информации представляет собой уменьшение энтропии (Г. Льюис).

7. Энтропия – это стрелка времени, т.е. по изменению энтропии можно судить о последовательности различных самопроизвольных событий. (А. Эддингтон).

Из второго закона термодинамики следует, что для любых самопроизвольных процессов :

$$\Delta S_{\text{полн}} > 0,$$

где полное (суммарное) изменение энтропии $\Delta S_{\text{полн}}$ в результате химического или физического превращения определяется выражением:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{окружение}}. \quad (5.15)$$

Изменения энтропии в химических реакциях

Энтропия одного моль вещества в его стандартном состоянии при соответствующей температуре называется *стандартной молярной энтропией*. Стандартная молярная энтропия обозначается символом S° и имеет размерность Дж·К⁻¹·моль⁻¹. В табл. 5.12 указаны стандартные мо-

лярные энтропии ряда элементов и соединений при температуре 25°C. Отметим, что стандартная молярная энтропия газов, как правило, имеет на много большие значения по сравнению с энтропией твердых тел. Энтропия любого фиксированного количества вещества увеличивается в такой последовательности:

Твердое вещество → Жидкость → Газ .

Стандартные молярные энтропии иногда называют абсолютными энтропиями. Они не являются изменениями энтропии, сопровождающими образование соединения из входящих в него свободных элементов. Следует также отметить, что стандартные молярные энтропии свободных элементов (в виде простых веществ) не равны нулю.

Т а б л и ц а 5.12

Стандартные молярные энтропии $S^{\circ}_m(298 \text{ K})$ (Дж·К⁻¹·моль⁻¹)

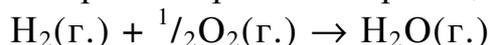
Твердые вещества		Жидкости		Газы	
C (алмаз)	2,4	H ₂ O	69,9	H ₂	131,0
Cu	33,1	Hg	76,0	CH ₄	186,2
				H ₂ O	189,0
SiO ₂	41,8	Br ₂	156,6	O ₂	205,0
CuO	43,5	C ₂ H ₅ OH	160,7	CO ₂	213,6
I ₂	116,8	C ₆ H ₆	173,3	Cl ₂	233,0
CuSO ₄ ·5H ₂ O	360,2	CHCl ₃	201,8	NO ₂	239,9

Изменение стандартной молярной энтропии в химической реакции определяется уравнением:

$$\Delta S = \sum S^{\circ}_m (\text{продукты}) - \sum S^{\circ}_m (\text{реагенты}) . \quad (5.16)$$

Пример. Вычислим стандартное молярное изменение энтропии для полного сгорания одного моля газообразного водорода при 25°C, пользуясь данными, которые приведены в табл. 5.12.

Решение. Уравнение рассматриваемой реакции имеет вид:



Применяя уравнение (5.16), находим:

$$\Delta S^{\circ}_m = S^{\circ}_m [\text{H}_2\text{O}(\text{г.})] - S^{\circ}_m [\text{H}_2(\text{г.})] - \frac{1}{2}S^{\circ}_m [\text{O}_2(\text{г.})]$$

Подстановка в это уравнение значений энтропии при температуре 298 K из табл. 5.12 дает:

$$\Delta S^{\circ}_m = [(189,0) - (131,0) - 1/2(205,0)] \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = -44,5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Следует обратить внимание на то, что изменение энтропии в рассмотренном примере оказывается отрицательным. Этого можно было ожидать, если учесть, что, согласно уравнению рассматриваемой реакции, суммарное количество газообразных реагентов равно 1,5 моль, а суммарное количество газообразных продуктов – только 1 моль. Таким образом, в результате реакции происходит уменьшение общего количества газов. Вместе с тем нам известно, что реакции горения принадлежат к числу экзотермических реакций. Следовательно, результатом их протекания является рассеяние энергии, а это заставляет ожидать возрастания энтропии, а не ее уменьшения. Далее, следует учесть, что горение газообразного водорода при 25°C, вызванное первоначальным инициированием, протекает затем самопроизвольно и с большой интенсивностью. Но разве не должно в таком случае изменение энтропии в данной реакции быть положительным, как того требует второй закон термодинамики? Оказывается – нет или, по крайней мере, не обязательно должно. Второй закон термодинамики требует, чтобы в результате самопроизвольного процесса возрастала *суммарная* энтропия системы и ее окружения. Вычисленное выше изменение энтропии характеризует только рассматриваемую химическую систему, состоящую из реагентов и продуктов, которые принимают участие в горении газообразного водорода при 25°C. А как же вычислить изменение энтропии для окружения этой системы?

Изменения энтропии для окружения термодинамической системы

Термодинамические соображения позволяют показать, что изменение энтропии равно отношению энергии, переданной в форме теплоты q , к абсолютной температуре T , при которой происходит эта передача энергии, т.е.

$$\Delta S = q / T. \quad (5.17)$$

Это изменение энтропии может быть отнесено либо к системе, либо к ее окружению. Однако имеется одно условие. Тепловая энергия q должна передаваться обратимым путем. В термодинамике *обратимым процессом* называется такой процесс, который проводится бесконечно медленно и осторожно, так чтобы он все время находился практически в состоянии равновесия. В экзотермическом процессе энергия, теряемая системой, равна энергии, которую приобретает окружение системы. И, наоборот, в эндотермическом процессе энергия, поглощаемая системой, равна энергии, которую теряет окружение системы. Поэтому можно записать:

$$q_p (\text{система}) = - q_p (\text{окружение}). \quad (5.18)$$

Ранее мы указывали, что при постоянном давлении энергия, передаваемая в форме теплоты в ходе химической реакции, равна изменению энтальпии ΔH . Следовательно,

$$\Delta H = q_p \text{ (система)}. \quad (5.19)$$

Воспользуемся теперь уравнением (5.18) и перепишем уравнение (5.17) в таком виде:

$$\Delta S_{\text{окружение}} = -\Delta H / T. \quad (5.20)$$

Суммарное изменение энтропии при протекании химической реакции

Выше было показано, что суммарное изменение энтропии при протекании самопроизвольного процесса равно сумме изменения энтропии системы и изменения энтропии окружения системы, уравнение (5.15). Изменение энтропии в системе, где протекает химическая реакция, определяется уравнением (5.16), а изменение энтропии в окружении системы – уравнением (5.20). Теперь мы можем вычислить суммарное изменение энтропии, которым сопровождается химическое превращение, и проверить, удовлетворяет ли полученный результат второму закону термодинамики.

Пример. Вычислим полное изменение энтропии, которым сопровождается сгорание одного моль газообразного водорода при 25°C. Удовлетворяет ли результат вычисления второму закону термодинамики?

Решение. Полное изменение энтропии, которым сопровождается всякий процесс, определяется уравнением (5.15). Подставив в него выражение (5.20), получим:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{полн., м}} = \Delta S^{\circ}_{\text{система, м}} - \Delta H^{\circ}_{\text{гор., м}}(298 \text{ К}) / T. \quad (5.21)$$

Полученное уравнение относится к сгоранию одного моль газообразного водорода при стандартных условиях в соответствии с химическим уравнением, приведенным в предыдущем примере.

Согласно условию задачи, $T = 298 \text{ К}$.

Значение $\Delta S^{\circ}_{\text{система, м}}$ было вычислено в предыдущем примере и найдено равным $\Delta S^{\circ}_{\text{система, м}} = -44,5 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Стандартная энтальпия сгорания водорода, по данным таблицы 5.2 равна:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{гор., м}}(298 \text{ К}) = -285,8 \text{ кДж/моль} = -285,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{\text{полн., м}} &= (-44,5 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}) - (-285,8 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}) / 298 \text{ К} = \\ &= +914,6 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Отметим, что, хотя изменение энтропии в реакционной системе отрицательно, полное изменение энтропии, которым сопровождается протекание реакции, положительно. Следовательно, результат, полученный нами, удовлетворяет второму закону термодинамики.

Третий закон термодинамики

Третий закон термодинамики утверждает, что *энтропия идеального ионного, кристалла при температуре абсолютного нуля (0 К) равна нулю*, т.е.

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0.$$

В 1911 г немецкий физик Планк определил, что значения энтропии вещества являются абсолютными, поскольку статистически при термодинамической температуре, стремящейся к нулю, энтропия всех веществ, становящихся идеальными кристаллами, обращается в нуль (статистическая формулировка третьего закона):

$$\lim S = 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0.$$

Действительно, как показали дальнейшие исследования, для любого вещества в состоянии идеального кристалла термодинамическая вероятность равна единице, т.е. наивысшему значению степени порядка. Откуда согласно второму закону в формулировке Больцмана: $S = 0$ при $T = 0$.

Свободная энергия Гиббса

Согласно сказанному выше, для того чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, следует учитывать два фактора – энергию и энтропию.

1. *Энергия.* Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению минимума своей потенциальной энергии. Например, если поместить мяч на вершине холма, он будет скатываться вниз. Мяч теряет потенциальную энергию до тех пор, пока она не достигнет минимума у подножия холма.

2. В химических системах при протекании реакции в условиях постоянного давления изменение энергии определяется *изменением энтальпии*. В экзотермических реакциях система теряет энергию до тех пор, пока полная энтальпия системы не достигнет минимума.

3. *Энтропия.* Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению максимального беспорядка. Если обратиться к приведенному выше примеру с горением метана, то мы убедимся, что изменение эн-

энтальпии намного превышает изменение энтропии. Таким образом, *движущей силой* рассматриваемой реакции является изменение энтальпии. Однако в эндотермических реакциях преобладающую роль играет изменение энтропии. Эти реакции протекают самопроизвольно, несмотря на то, что система поглощает энергию.

Каким же образом следует сбалансировать между собой оба указанных выше фактора, т.е. учесть одновременно действие каждого из них? Это позволяет сделать особая термодинамическая функция состояния, которая называется *свободной энергией* или *функцией Гиббса* и обозначается буквой G . Функция Гиббса определяется с помощью уравнения (5.21), которое в более общем виде записывается так:

$$\Delta S_{\text{полн.}} = \Delta S_{\text{система}} - \Delta H / T. \quad (5.22)$$

Если умножить последнее уравнение на $-T$, получится:

$$-T\Delta S_{\text{полн.}} = \Delta H - T\Delta S.$$

Член $-T\Delta S_{\text{полн.}}$ определяет изменение свободной энергии реакционной системы:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{полн.}} \quad (5.23)$$

Это определение позволяет записать уравнение (5.22) в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5.24)$$

где ΔG , ΔH и ΔS относятся к реакционной системе.

Последнее уравнение является математическим выражением второго закона термодинамики.

Таким образом, изменение свободной энергии Гиббса учитывает изменение энтальпии и изменение энтропии реакционной системы. Отметим, что энтропийный член включает в качестве множителя абсолютную температуру. Этот множитель позволяет учесть, что при высоких температурах материальные системы более разупорядочены, чем при низких температурах.

Из второго закона термодинамики следует, что для самопроизвольного протекания реакции требуется, чтобы полное изменение энтальпии в реакционной системе и ее окружении $\Delta S_{\text{полн.}}$ было положительным. Поскольку абсолютная температура всегда принимает только положительные значения, из уравнения (5.23) следует, что для самопроизвольной реакции изменение свободной энергии ΔG должно иметь отрицательное значение ($\Delta G < 0$). Другими словами, если самопроизвольная реакция протекает

при постоянной температуре и постоянном давлении, свободная энергия системы должна уменьшаться.

Стандартной молярной свободной энергией образования называется изменение свободной энергии Гиббса, которым сопровождается образование одного моль вещества из входящих в него элементов в их стандартных состояниях. Свободная энергия Гиббса измеряется в тех же единицах, что и обычная энергия; размерность молярной свободной энергии: кДж/моль.

Т а б л и ц а 5.13

Стандартные молярные свободные энергии образования

Соединение или ион	Формула	$\Delta G_{\text{обр, м}}^{\circ}$ (298 К), кДж/моль
Аммиак	NH_3 (г.)	– 16
Карбонат кальция (кальцит)	CaCO_3 (тв.)	– 1129
Ион кальция	Ca^{2+} (водн.)	– 553
Карбонат-ион	CO_3^{2-} (водн.)	– 528
Диоксид углерода	CO_2 (г.)	– 394
Пентагидрат сульфата меди(II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	– 1880
Вода	H_2O (ж.)	– 244
	H_2O (г.)	– 229
Хлороводород	HCl (г.)	– 95
Соляная (хлороводородная) кислота	HCl (водн.)	– 131
Метан	CH_4 (г.)	– 51
Этан	C_2H_6 (г.)	– 33
Бензол	C_6H_6 (ж.)	+ 124
Трихлорометан	CHCl_3 (ж.)	– 72
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж.)	– 174

В табл. 5.13 указаны стандартные молярные свободные энергии образования некоторых соединений. Обращает на себя внимание тот факт, что свободные энергии образования для твердых веществ имеют большие значения, чем для газов. Ранее уже отмечалось, что энтальпия образования является мерой устойчивости соединения. Однако об устойчивости соединения гораздо правильнее судить по его свободной энергии образования. Таким образом, **свободная энергия Гиббса характеризует работу, которую необходимо выполнить, чтобы вернуть входящие в соединение элементы в их стандартные состояния.**

Подобно энтальпиям образования, стандартные свободные энергии образования элементов в их стандартном состоянии равны нулю.

Стандартное изменение свободной энергии для химической реакции, или короче, стандартную свободную энергию реакции, можно вычислить двумя способами. Во-первых, ее можно вычислить по свободным энергиям образования продуктов и реагентов с помощью следующего уравнения:

$$\Delta G_m^\circ = \Sigma \Delta G_{\text{обр}, m}^\circ (\text{продуктов}) - \Sigma \Delta G_m^\circ (\text{реагентов}). \quad (5.25)$$

Во-вторых, ее можно вычислить по стандартным изменениям молярных энтальпии и энтропии для рассматриваемой реакции с помощью уравнения (5.24).

Пример. а) Вычислим стандартное изменение свободной энергии Гиббса при 25°C для реакции термического разложения карбоната кальция, если известно, что для этой реакции $\Delta H_m^\circ = +178$ кДж/моль; $\Delta S_m^\circ = +161$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹.

б) Может ли протекать самопроизвольно эта реакция при 25°C?

в) При какой температуре становится возможным самопроизвольное протекание этой реакции, если предположить, что значения ΔH_m° и ΔS_m° не зависят от температуры?

Решение. Стехиометрическое уравнение рассматриваемой реакции имеет вид:



а) Для вычисления ΔG_m° воспользуемся уравнением (5.24). Получим $\Delta G_m^\circ = (178 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}) - [(298 \text{ К}) \cdot (161 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})] = +130 \text{ кДж/моль}$.

б) Поскольку при 25°C (298 К) величина ΔG_m° имеет положительное значение, реакция не должна протекать самопроизвольно при этой температуре.

в) Реакция может протекать самопроизвольно при условии, что

$$\Delta G_m^\circ < 0, \text{ т.е. } \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ < 0.$$

Последнее неравенство можно преобразовать к виду:

$$T\Delta S_m^\circ > \Delta H_m^\circ \text{ или } T > \Delta H_m^\circ / \Delta S_m^\circ.$$

В рассматриваемом случае температура, начиная с которой становится возможным самопроизвольное протекание реакции, определяется неравенством:

$$T > (178 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}) / (161 \text{ Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}), \text{ т.е. } T > 1106 \text{ К}.$$

Таким образом, реакция будет протекать самопроизвольно при температурах выше 1106 К.

В табл. 5.14 указаны стандартные свободные энергии Гиббса для четырех реакций. Реакции (а), (б) и (г) являются самопроизвольными, поскольку характеризуются отрицательными значениями ΔG . Реакция (в) не может протекать самопроизвольно, поскольку она характеризуется положительным значением ΔG .

Т а б л и ц а 5.14

Стандартные свободные энергии некоторых реакций, кДж/моль

Реакция	ΔG_m°	ΔH_m°	$T\Delta S_m^\circ$
а) $\text{H}_2 (\text{г.}) + \text{Br}_2 (\text{ж.}) \rightarrow 2\text{HBr} (\text{г.})$	- 106	- 72	+ 34
б) $2\text{H}_2 (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	- 474	- 572	- 98
в) $2\text{Ag}_2\text{O} (\text{тв.}) \rightarrow 4\text{Ag} (\text{тв.}) + \text{O}_2 (\text{г.})$	+ 22	+ 61	+ 39
г) $\text{Ca}^{2+} (\text{водн.}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{водн.}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{тв.})$	- 48	+ 13	+ 61

О чем позволяет судить изменение свободной энергии системы ΔG

Мы уже указывали, что свободная энергия Гиббса позволяет получать информацию двоякого рода. Во-первых, свободная энергия образования химического соединения является мерой устойчивости этого соединения. Во-вторых, изменение свободной энергии в химической реакции является мерой самопроизвольного протекания этой реакции. Самопроизвольное протекание возможно только для таких реакций, которые характеризуются отрицательными значениями ΔG . Однако свободная энергия Гиббса позволяет получать не только такие сведения.

Равновесие

Если система находится в состоянии динамического равновесия, то:

$$\Delta G^\circ = 0 .$$

Если реакция характеризуется большим по абсолютной величине и отрицательным по знаку значением ΔG , то можно заключить, что равновесие в данной реакции сдвинуто вправо (если судить по уравнению реакции), т.е. в сторону продуктов. Если же свободная энергия реакции имеет большое положительное значение, то равновесие сдвинуто влево – в сторону образования реагентов.

Полезная работа

Мы уже знаем, что если в системе происходит превращение при постоянном давлении, то энергия, передаваемая в форме теплоты между системой и ее окружением называется изменением энтальпии ΔH . Если представить это изменение с помощью уравнения (5.24), то видно, что оно выражается в виде суммы двух частей ΔG и $T\Delta S$:

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

или в другом виде:

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

ΔG представляет собой часть изменения энтальпии, которая может использоваться для выполнения полезной работы (рис. 5.17). Остальная часть изменения энтальпии может использоваться для выполнения работы. Она соответствует энтропийному члену $T\Delta S$.

Оценка возможности получения металлов из их оксидов по величине ΔG

Металлы можно получать, восстанавливая их оксиды. Для этой цели используются такие восстановители, как углерод и другие металлы. Но как можно определить, будет ли углерод или другой металл самопроизвольно восстанавливать оксид конкретного металла? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим два следующих случая.

Случай 1. Металл + Оксид углерода \rightarrow Оксид металла + Углерод

Например, $2\text{Mg (тв.)} + \text{CO}_2 \text{ (г.)} \rightarrow 2\text{MgO (тв.)} + \text{C (тв.)}$.

В этом случае металл играет роль восстановителя. Он восстанавливает углерод из диоксида углерода.

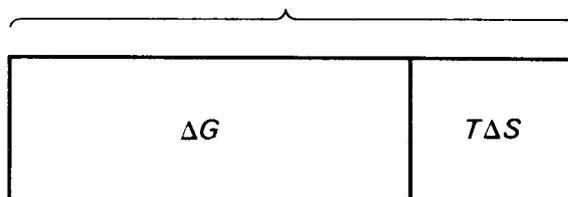


Рис. 5.17. Две составляющие, в виде суммы которых можно представить изменение энтальпии: $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$. ΔH – полное изменение энергии при постоянной температуре; ΔG – свободная энергия (доступная для выполнения полезной работы); $T\Delta S$ – несвободная энергия (недоступная для выполнения полезной работы)

Случай 2. Оксид металла + Углерод \rightarrow Металл + Оксид углерода.

Например, $2\text{NiO (тв.)} + 2\text{C (тв.)} \rightarrow 2\text{Ni (тв.)} + 2\text{CO (г.)}$.

В этом случае роль восстановителя играет углерод. Он восстанавливает металл из его оксида.

Нетрудно видеть, что случай 2 является обратным по отношению к случаю 1. К некоторым металлам применим случай 1, а к другим металлам – случай 2. Каким же образом можно заранее предсказать, какой случай

применим к какому-либо конкретно рассматриваемому металлу? Другими словами, как предсказать – какая реакция окажется самопроизвольной: соответствующая случаю 1 или случаю 2?

Ответ заключается в сопоставлении устойчивости оксидов. Выше было указано, что мерой устойчивости соединения является свободная энергия его образования. Мы видели также, что для самопроизвольного протекания реакции изменение свободной энергии ΔG , которым она сопровождается, должно быть отрицательным, т. е. $\Delta G < 0$. Если применить это условие к изменению свободной энергии, выраженному с помощью уравнения (5.25), то получится следующее условие самопроизвольного протекания реакции:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{обр., м}} (\text{продукты}) < \Delta G^{\circ}_{\text{обр., м}} (\text{реагенты}).$$

В каждом из двух рассмотренных выше случаев один из продуктов и один из реагентов являются свободными элементами. Поскольку стандартные молярные свободные энергии образования свободных элементов равны нулю, условие самопроизвольного протекания рассмотренных реакций приобретает следующий вид:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{обр., м}} (\text{оксид-продукт}) < \Delta G^{\circ}_{\text{обр., м}} (\text{оксид-реагент}).$$

Следовательно, в обоих случаях более устойчивый оксид, т.е. оксид с более отрицательным значением свободной энергии образования $\Delta G^{\circ}_{\text{обр., м}}$ должен быть продуктом, а не реагентом. Стандартные молярные свободные энергии образования оксидов, рассмотренных в примерах, приведены в табл. 5.15. Эти значения показывают, что в первом из рассмотренных выше примеров оксид магния обладает большей устойчивостью, чем диоксид углерода. Поэтому оксид магния оказывается продуктом, а не реагентом. Самопроизвольно протекает прямая, а не обратная (по отношению к записанному уравнению) реакция. Другими словами, к данной реакции применим случай 1.

Второй пример оказывается более сложным. Согласно значениям $\Delta G^{\circ}_{\text{обр., м}}$, приведенным в табл. 5.15, продуктом рассматриваемой реакции должен быть NiO (тв.), а не CO (г.). Почему же эта реакция была выбрана в качестве примера к случаю 2? Дело, оказывается, в температуре реакции. Эта реакция не протекает при 298 К. Для ее осуществления необходима более высокая температура.

Т а б л и ц а 5.15

Стандартные молярные свободные энергии образования
некоторых оксидов

Оксид	CO ₂ (г.)	MgO (тв.)	NiO (тв.)	CO (г.)
$\Delta G^{\circ}_{\text{обр., м}}$, кДж/моль	– 394	– 569	– 213	– 137

Диаграммы Эллингема

Стандартные молярные свободные энергии образования оксидов металлов повышаются с температурой, а свободная энергия образования монооксида углерода, наоборот, уменьшается. Зависимость стандартной молярной свободной энергии образования этих веществ от температуры показана в графическом виде на так называемой диаграмме Эллингема (рис. 5.18). Чем выше поднимается каждая линия на этой диаграмме, тем меньше устойчивость соответствующего оксида. Так, монооксид углерода менее устойчив, чем оксид никеля (II) при температурах ниже 680 К (приблизительно), однако выше этой температуры он, наоборот, более устойчив. Поэтому реакцию восстановления оксида никеля углеродом обычно проводят при температурах выше 680 К.

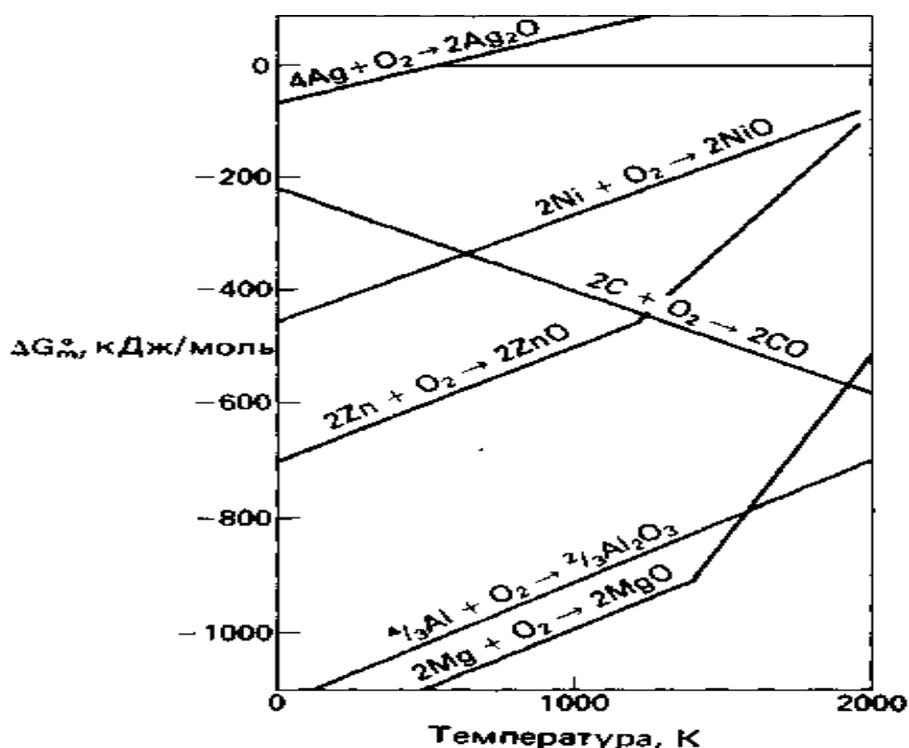


Рис. 5.18. Упрощенная диаграмма Эллингема

Диаграммы Эллингема позволяют наглядно определять, какой оксид будет восстанавливаться в каждой конкретной реакции. При заданной температуре восстанавливаться должен тот оксид, линия которого расположена выше. Так, при 1000 К магний должен восстанавливать оксид алюминия, однако при 2000 К алюминий будет восстанавливать оксид магния. Вместе с тем, как показывает диаграмма, магний должен восстанавливать оксид цинка при любой температуре ниже 2000 К. Изломы линий на диаграмме Эллингема указывают фазовые превращения (плавление или кипение) металлов. При этих фазовых превращениях происходит резкое возрастание энтропии и соответственное изменение ΔG . Отметим также, что свободная

энергия образования оксида серебра отрицательна при низких температурах, но становится положительной при повышении температуры. Изменение знака свободной энергии (т. е. достижение точки, в которой $\Delta G_m^0 = 0$) происходит при температуре 440 К.

Источники энергии

Как известно, важнейшими формами энергии являются: химическая (энтальпия, внутренняя энергия), электрическая, энергия электромагнитного излучения (света), тепловая (энергия, переносимая в форме тепла), механическая (энергия движения) и ядерная энергия.

Кроме того, мы уже знаем, что механическая энергия, обусловленная движением тела, называется кинетической энергией, а энергия, запасенная телом, называется потенциальной энергией. Вообще говоря, поскольку энергия – это способность выполнять работу, всю энергию можно было бы рассматривать как запасенную энергию. Первый закон термодинамики утверждает, что энергия может превращаться из одной формы в другую без всяких потерь.

Полный запас энергии остается при этом неизменным. Однако, когда энергия превращается из одной формы в другую, часть ее бесполезно рассеивается. Другими словами, после каждого превращения энергии количество полезной энергии всегда уменьшается. Таким образом, по мере осуществления различных превращений энергии во Вселенной количество полезной энергии уменьшается, а количество бесполезно рассеянной энергии увеличивается. Мерой бесполезно рассеянной энергии является энтропия, а она возрастает после каждого превращения энергии.

Маловероятно, что в ближайшие несколько миллионов лет окажутся исчерпанными все запасы полезной энергии. Проблема заключается в том, что некоторые источники энергии легко доступны, а другие оказываются все более труднодоступными. По мере приближения к середине двадцать первого века человечество быстро исчерпывает все легкодоступные источники энергии и по необходимости будет все больше и больше обращаться к менее доступным источникам.

На рис. 5.19 указаны важнейшие источники энергии и их происхождение, связанное с Солнцем, Землей или Луной. Среди них самым главным источником энергии является Солнце. Приблизительно 30% солнечной энергии, падающей на Землю, отражается обратно в космос частицами пыли и облаками, 47% расходуется на нагревание земной поверхности и 22% – на круговорот воды в природе. Не более 0,1% солнечной энергии расходуется на образование ветра, волн и океанических течений и лишь крохотная часть, 0,03%, поглощается в процессе фотосинтеза. Однако именно благодаря фотосинтезу мы располагаем нашими главными формами запасенной энергии – горючими ископаемыми и биомассой.

Ежегодно земная поверхность получает от Солнца энергию в количе-

стве $3 \cdot 10^{24}$ Дж. Если сопоставить эту величину с оценками энергии, содержащейся в разведанных запасах природного газа, угля, нефти и урана, то станет ясно, что за одну неделю Земля получает от Солнца такое количество энергии, которое в два с лишним раза превышает все известные запасы энергии на Земле.



Рис. 5.19. Различные источники энергии

Возобновляемые и невозобновляемые источники энергии

Возобновляемые источники энергии характеризуются естественным восполнением за сравнительно короткие промежутки времени. Благодаря этому они обладают постоянной доступностью. К числу таких источников энергии относятся: биомасса, геотермальная энергия, гидроэлектроэнергия, солнечная энергия и энергия морских приливов.

Невозобновляемые источники энергии характеризуются невозможностью их восполнения после использования. К ним относятся горючие ископаемые (уголь, нефть и природный газ) и ядерное горючее (урановые руды).

Источники энергии, потенциально способные удовлетворять в десятки раз большие, чем нынешние, энергетические потребности человечества на протяжении нескольких тысяч лет, составляют группу *неопределенно долго поддерживаемых источников энергии*. К числу таких источников энергии относятся солнечная энергия, ядерная энергия (ядерное деление, ядерный синтез), контролируемый термоядерный синтез, а также биомасса и, наконец, геотермальная энергия.

Традиционные источники энергии

К таковым относятся невозобновляемые источники энергии, которые использовались в прошлом и используются сегодня. Эти источники энергии включают уголь, природный газ и нефть, а в последнее время уран. Ограничимся рассмотрением применения угля как наиболее доступного и недорогого источника энергии, запасы которого еще достаточно велики.

Как известно, *уголь* является древнейшим источником энергии, с которым знакомо человечество. Он представляет собой минерал (рис. 5.20), который образовался из растительного вещества в процессе *метаморфизма*. *Метаморфическими* называются горные породы, состав которых подвергся изменениям в условиях высоких давлений, а также высоких температур. Продуктом первой стадии в процессе образования угля является *торф*, который представляет собой разложившееся органическое вещество. Уголь образуется из торфа после того, как он покрывается осадочными породами. Эти осадочные породы называются *перегруженными*. Перегруженные осадки уменьшают содержание влаги в торфе.

В классификации углей используются три критерия: *чистота* (определяется относительным содержанием углерода в процентах); *тип* (определяется составом исходного растительного вещества); *сортность* (зависит от степени метаморфизма).

Самыми низкосортными видами ископаемых углей являются *бурый уголь* и *лигнит* (табл. 5.16). Они ближе всего к торфу и характеризуются сравнительно низким содержанием углерода и высоким содержанием влаги. *Каменный уголь* характеризуется низким содержанием влаги и широко используется в промышленности. Самый сухой и твердый сорт угля – это

антрацит. Его используют для отопления жилищ и приготовления пищи.

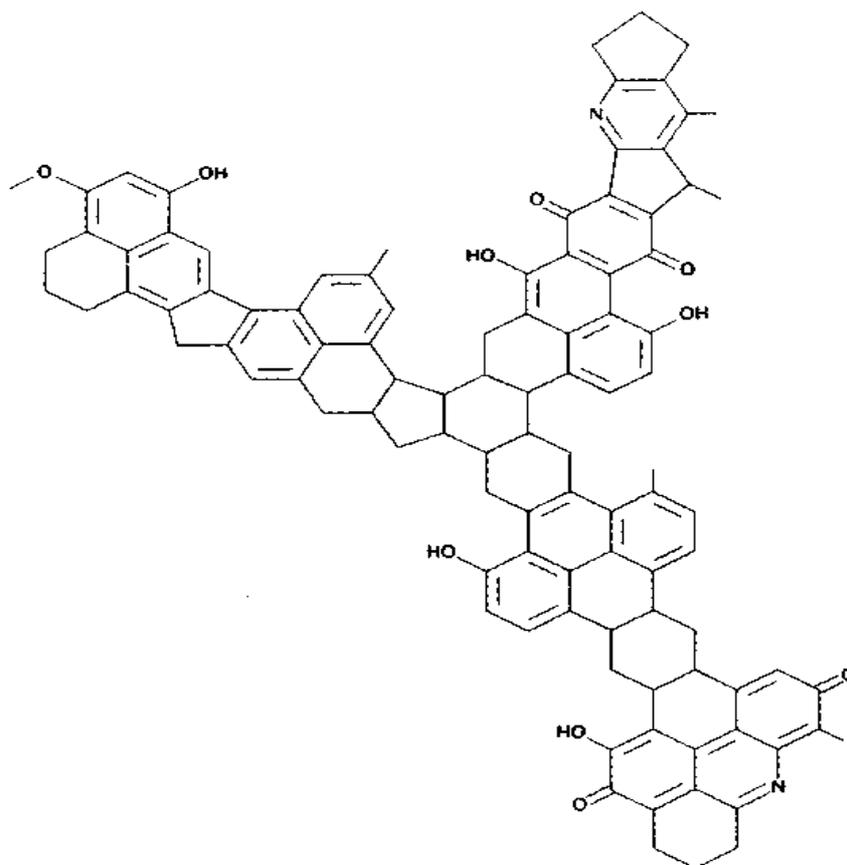


Рис. 5.20. Вариант молекулярной модели низкосортного угля. Уголь представляет собой сложную смесь химических веществ, в состав которых входят углерод, водород и кислород, а также небольшие количества азота, серы и примеси других элементов. Кроме того, в состав угля в зависимости от его сорта входит различное количество влаги и различных минералов

Т а б л и ц а 5.16

Содержание углерода в некоторых видах топлива
и их теплотворная способность

Топливо	Содержание углерода, %	Теплотворная способность, кДж/кг
Дрова	50	19800
Торф	60	18700
Лигнит	62	20900 – 25600
Бурый уголь	70	27200
Каменный уголь	79	32000
Антрацит	91	32600

В последнее время благодаря техническим достижениям становится все более экономичной *газификация угля*. Продукты газификации угля включают монооксид и диоксид углерода, водород, метан и азот. Они используются в качестве разного горючего, либо как сырье для получения различных химических продуктов и удобрений.

Нетрадиционные источники энергии

Здесь пойдет речь о таких источниках энергии, которые стали использоваться в последнее время для замены традиционных источников энергии. Наиболее важные из них – энергия, выделяемая при реакциях ядерного деления, энергия ветра, морских волн и приливов, а также солнечная энергия, используемая путем прямого преобразования и путем переработки биомассы.

Прямое преобразование солнечной энергии

Как показано на рис. 5.19, солнечная энергия используется в таких различных формах, как горючие ископаемые, биомасса, энергия ветра и гидроэнергия. Использование всех этих форм энергии представляет собой не прямое превращение солнечной энергии в формы, полезные человечеству. А каким образом можно непосредственно использовать солнечное излучение?

Важнейшим способом прямого преобразования солнечной энергии является использование *солнечных панелей*. Их изготавливают из металлов, поскольку последние являются хорошими проводниками тепла. Чаще всего с этой целью используется медь.

На нее наносят покрытие черного цвета, чтобы панель лучше поглощала солнечный свет. Солнечные панели обычно укрепляют на крышах домов и используют для обогрева жилищ.

Преобразование солнечной энергии возможно также с помощью *фотоэлементов*. Однако они обладают невысокой эффективностью: их коэффициент полезного действия не превышает 20%. В настоящее время затрачивается много усилий для повышения эффективности фотоэлементов. Одна из возможностей их улучшения заключается в использовании стеклянных панелей, содержащих оксид урана и редкоземельный элемент неодим, что усиливает поглощение света фотоэлементом.

В последние годы большое внимание ученых привлекло использование солнечной энергии для получения *водорода из воды* (как горючего). Водород – наиболее распространенный элемент во Вселенной, хотя этого нельзя сказать о Земле.

Полученный каким-либо способом водород можно превратить затем в другие виды горючего, например в метанол. Простейшим способом получения водорода из воды является *электролиз*. Эффективность этого

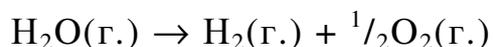
процесса достигает 83%. Однако в настоящее время еще экономически невыгодно использовать электричество, вырабатываемое с помощью солнечной энергии, для получения водорода из воды путем ее электролиза.

Более привлекательным представляется прямое использование солнечной энергии для получения водорода из воды с помощью *фотохимического разложения*. Этот процесс называется *фотолизом*. В настоящее время изучаются два подхода к решению этой проблемы – биологический и биохимический.

В рамках биологического подхода для разложения воды на водород и кислород используются живые организмы. Этот процесс называется *биофотолизом*. При биохимическом подходе для получения водорода из воды используются ферменты, полученные из живых организмов. С помощью этого подхода уже удается получать водород из воды. Однако скорость и продолжительность этого процесса пока еще неудовлетворительны.

Интерес многих экспериментаторов привлекает использование искусственного хлоропласта и синтетического *хлорофилла* для фотохимического разложения воды.

Еще один долговременный источник энергии – это использование солнечных коллекторов, способных настолько сильно концентрировать солнечное излучение, что достигаются высокие температуры, необходимые для *термохимического разложения* воды. Этот процесс описывается уравнением:



Биомасса

Биомасса включает любые вещества животного и растительного происхождения в составе как неживых, так и живых организмов. Пища, древесина, органические отходы животных и растений – все это разновидности биомассы. Биомасса является важной формой запасенной энергии. Например, углеводы, жиры и белки, входящие в пищу, обеспечивают энергией человеческий организм. Человечество уже давно использует древесину в качестве топлива. В последние десятилетия биомасса привлекает все больше внимания в качестве источника таких видов горючего, как биогаз и спирт.

Биогаз, подобно природному газу, представляет собой главным образом метан. Биологические процессы уже широко используются при очистке бытовых и сельскохозяйственных сточных вод с целью получения биогаза.

На заводах по получению биогаза в качестве сырья используются отходы животного и растительного происхождения, которые перегнивают в генераторах биогаза или автоклавах. В этих установках гниение происходит без доступа кислорода, т.е. в *анаэробных* условиях, при которых определенные разновидности бактерий разлагают отходы с образованием газо-

образного метана. Газообразный метан собирают, и затем его можно использовать непосредственно для отопления жилищ, приготовления пищи, либо для получения электрической энергии с помощью электрогенератора (рис. 5.21).

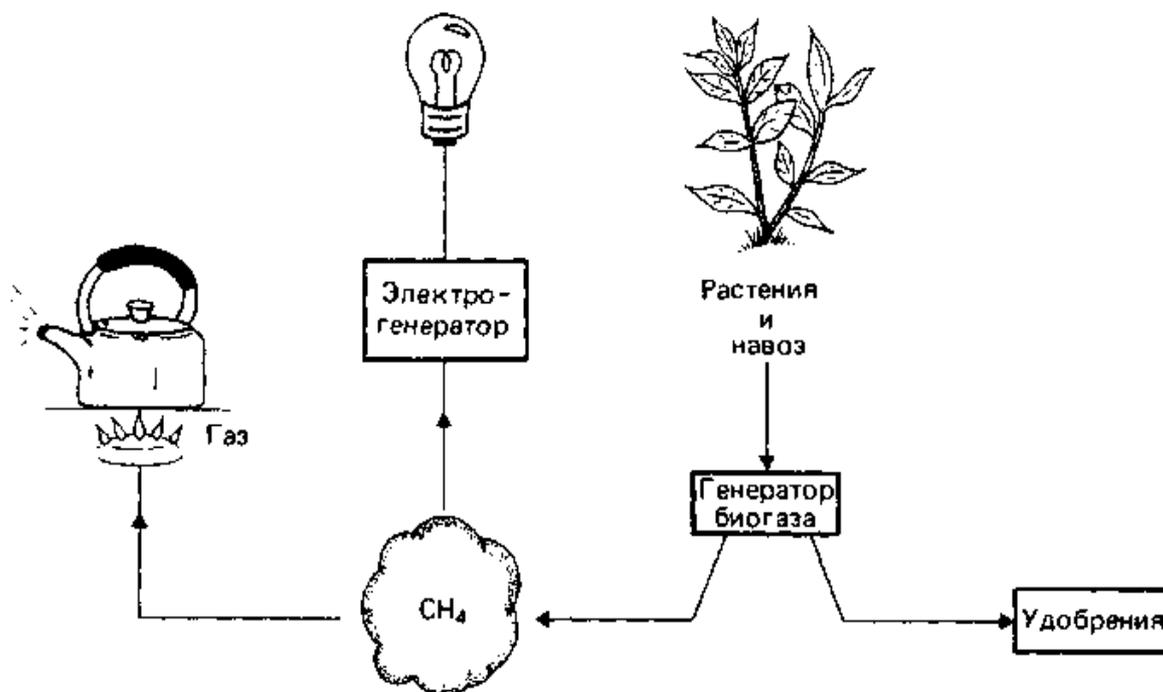


Рис. 5.21. Биогаз, получаемый из отходов растительного и животного происхождения, используется в некоторых развивающихся странах как источник энергии в индивидуальных домашних хозяйствах. Остаточный продукт переработки отходов в биогаз содержит много азота и может использоваться в качестве удобрений

Производство биогаза быстро увеличивается в развивающихся странах. В Китае по всей стране размещено около 4,3 миллиона установок, производящих биогаз, и подготовлено приблизительно 100000 специалистов для их обслуживания. В Индии действует свыше 60000 установок по производству биогаза.

Использование «зеленых отходов» в развивающихся странах оказывается привлекательным по нескольким причинам. Во-первых, биогаз из них можно получать в сельской местности. Во-вторых, остатки после получения биогаза из зеленых отходов имеют высокое содержание азота и могут использоваться в качестве удобрений. Земли, непригодные для выращивания зерновых культур, могут быть использованы для выращивания биомассы с целью последующего получения биогаза.

Многие водяные растения, такие, как, например, водяные гиацинты, которые засоряют каналы и водоемы в некоторых странах, тоже могут использоваться для получения биогаза. Наконец, использование биогаза позволяет уменьшить расходы древесины в качестве горючего.

Обычная установка для выработки биогаза, работающая на отходах животных, требует загрузки навозом по крайней мере от пяти коров. Производительность такой установки составляет около 3 м³ газа в сутки, причем вырабатывается и достаточное количество удобрений, которого хватает для ежегодной подкормки приблизительно 1,5 га пахотной земли.

Однако сложность заключается в том, что миллионы бедных хозяйств имеют всего по одной корове. Индийские ученые разработали в связи с этим самую дешевую в мире и, по-видимому, самую маленькую установку для выработки биогаза. Она представляет собой просто керамическое мусорное ведро, которое может изготовить любой деревенский гончар. Чтобы предотвратить утечку газообразного метана из пористого сосуда, ученые разработали уплотняющую пасту, в состав которой входят известь и сок местных деревьев.

Другой разновидностью биотоплива является *спирт*, который уже давно использовался в качестве горючего, например, в лампах – спиртовках или в смеси с бензином. Спирт можно получать из таких растений, как, например, сахарный тростник и маниока, путем ферментации (сбраживания) и перегонки. Бразилия, осуществляя свою программу получения спирта (об этом рассказано выше), вырабатывает его из зерновых культур, а также разрабатывает и выпускает автомашины с двигателями, работающими на смеси бензина со спиртом.

Определенный интерес проявляется также к извлечению и использованию в качестве дизельного топлива и смазочных материалов некоторых *растительных масел*; последние годы в этом направлении проводятся испытания масел, извлекаемых из соевых бобов, подсолнечника, земляных орехов (арахиса), сурепицы (рапса), эвкалипта, тыквы, а также пальмового, кокосового и касторового масел.

Запасание энергии

Одна из проблем обеспечения энергией заключается в поддержании баланса между потребностями в ней и ее поставкой. Например, человеческий организм потребляет энергию в форме углеводов, жиров и белков; ее избыток запасается в виде жира. Если потребность в энергии превышает ее поставку, организм расходует жировые отложения и мы становимся более стройными. Углеводы, белки и жиры составляют «пищевое топливо» организма, его «энергетическое депо».

Топливо – это источник тепловой энергии, которую легко при необходимости получить, а в отсутствие необходимости хранить в виде данного конкретного горючего материала. Все традиционные виды горючих материалов, такие как уголь, дрова и нефть, поддаются хранению и удобны, когда потребность в них недостаточно велика. Однако другие

формы энергии сами по себе не поддаются хранению.

В качестве примера укажем электрическую энергию. Это одна из наиболее употребительных форм энергии. Ее можно получать из всех традиционных видов топлив. Но, если потребность в электроэнергии недостаточно велика по сравнению с количеством генерируемой энергии, ее прямое запасание невозможно. Для запасания электроэнергии ее необходимо преобразовывать в другие формы энергии. Это осуществляется одним из трех следующих способов.

Накопление электроэнергии с помощью насосных станций. В периоды пониженного потребления электроэнергию можно использовать для перекачивания воды из низкорасположенного резервуара в высокорасположенный резервуар. Последующее возвращение воды в низкорасположенный резервуар с ее пропусканием через турбогенератор позволяет регенерировать электрическую энергию.

Сжатие воздуха. Избыточную электроэнергию можно использовать также для сжатия воздуха в подземных резервуарах. Затем электроэнергию можно регенерировать, пропуская сжатый воздух через турбину.

Получение водорода. В будущем может оказаться возможным широкомасштабное получение водорода из воды, например с помощью электролиза. В настоящее время такой способ хранения энергии еще не оправдан экономически.

Химические источники тока и топливные элементы

Эти устройства позволяют по мере надобности преобразовывать запасенную в них химическую энергию в электрическую энергию.

Химический источник тока представляет собой портативный источник электрической энергии. Он состоит из одного или нескольких последовательно соединенных между собой электрохимических элементов. Следует различать первичные электрохимические элементы и вторичные элементы.

Первичные элементы не поддаются перезарядке, это элементы одноразового действия (например, батарейка для карманного фонаря), а вторичные элементы можно многократно перезаряжать. Свинцовый аккумулятор, используемый в автомашинах, состоит из вторичных элементов.

В отличие от химического источника тока *топливный элемент* работает на химических веществах, которые непрерывно заменяются по мере расходования. Наиболее распространенным типом топливного элемента является водородно-кислородный топливный элемент. Такой топливный элемент используется в космических аппаратах; его удобство заключается в том, что он вырабатывает не только электрическую энергию, но и воду.

Потребление энергии в прошлом, настоящем и будущем

Согласно имеющимся оценкам, количество горючих ископаемых, которое будет израсходовано в первые пятьдесят лет третьего тысячелетия, окажется в три с лишним раза больше, чем за первые два тысячелетия. Так, за вторую половину XX в. было израсходовано почти вдвое больше энергии, чем за последние 1950 лет (табл. 5.17). Главная часть энергии, израсходованной за последние 100 лет, обусловлена индустриализацией. Рис. 5.22 показывает, что такие развивающиеся страны, как Нигерия, Индонезия и Египет, потребляют в расчете на душу населения несравненно меньше энергии, чем такие страны, как Великобритания и Австралия. Самое большое потребление энергии на душу населения в Соединенных Штатах; оно в два с лишним раза превышает потребление энергии в Великобритании.

Т а б л и ц а 5.17

Темпы расходования мировых запасов горючих ископаемых

Период времени, гг.	Относительный расход горючих ископаемых
1 – 1860	8
1860 – 1950	4
1950 – 2000	20
2000 – 2050	100

Важнейшим источником энергии в промышленно развитых странах всегда были горючие ископаемые. Так называемые энергетические кризисы по существу представляют собой кризисы, связанные с нехваткой горючих ископаемых. Согласно имеющимся оценкам, разведанных в мире запасов угля должно хватить еще на несколько сот лет, запасов нефти – приблизительно на 70 лет, а природного газа – приблизительно на 50 лет. Необходимость энергичного поиска долгосрочного решения энергетической проблемы становится все более безотлагательной. Она усиливается следующими обстоятельствами:

возрастанием населения планеты;

социальными, экономическими и политическими факторами, действующими в промышленно развитых странах;

осознанием в развивающихся странах того, что их экономическое состояние может быть улучшено при росте уровня потребления энергии.

Успешная борьба за решение энергетической проблемы требует учета целого ряда факторов. Перечислим важнейшие из них.

Энергетические потребности. Необходимо четко определить потребности в энергии в соответствии с социальной, экономической и внешней

политикой, проводимой в той или иной стране.

Эффективность преобразования энергии и энергетические потери. Эффективность преобразования энергии может варьировать в довольно широких пределах. Коэффициент полезного действия электрогенератора достигает 98%. Однако, полная эффективность преобразования энергии, заключенной в горючих ископаемых, в электрическую энергию составляет всего 35–40%. Много энергии теряется, например, при ее передаче и распределении. В Европе лишь 42% выработанной энергии превращается в полезную энергию. В Великобритании типичное домашнее хозяйство бесполезно теряет около 50% расходуемой энергии (рис. 5.23).

Т а б л и ц а 5.18

Эффективность преобразования энергии из одних форм в другие

Преобразователь	Преобразуемые формы энергии	Коэффициент полезного действия преобразователя, %
Электрогенератор	Механическая→электрическая	98
Сухая батарея	Химическая→электрическая	90
Автомобильный аккумулятор	То же	74
Топливный элемент	То же	70
Нефтяная форсунка	Химическая→тепловая	65
Дизельный двигатель	То же	38
Тепловая электростанция	То же	41
Автомобильный двигатель	То же	25
Атомная электростанция	Ядерная→тепловая	30
Солнечная батарея	Световая→электрическая	10

В табл. 5.18 указана типичная эффективность различных преобразователей энергии. Отметим, что солнечные батареи имеют очень низкую эффективность – всего лишь около 10%. Возникает вопрос, до какой степени может быть повышена эффективность различных преобразователей энергии, другими словами, до какой степени могут быть уменьшены потери?

Нетрадиционные источники энергии. По данным Всемирной энергетической конференции добыча нефти и газа должна достичь максимума в период между 2005 и 2010 годами. Вместе с тем, получение энергии с помощью угля, ядерного горючего, а также солнечных и геотермальных источников в ближайшие 30 лет будет постоянно возрастать (табл. 5.19). По-видимому, в более отдаленном будущем преобладающими источни-

ками энергии станут ядерное деление, ядерный синтез, а также солнечная энергия. Однако в настоящее время еще не ясно, до какой степени возможна разработка удобной, безопасной и экономически выгодной технологии получения энергии из таких источников.

Экологический аспект энергетической проблемы. Одной из важнейших проблем, связанных с использованием горючих ископаемых и особенно угля, является проблема *загрязнения окружающей среды*. Всем известны новые проблемы, связанные с загрязнением моря нефтью. Сжигание горючих ископаемых приводит к сильному загрязнению атмосферы.

Т а б л и ц а 5.19

Выработка энергии

Источники энергии	Выработка энергии, 10^{18} Дж			
	1972 г.	1985 г.	2000 г.	к 2020 г
Уголь	66	115	170	269
Нефть	115	216	195	106
Газ	46	77	143	125
Ядерная энергия	2	23	88	314
Солнечная, геотермальная и полученная путем фотосинтеза	26	33	56	100
Прочие источники	0	0	4	40
Итого:	255	464	656	954

Каждую минуту в мире сжигаются сотни миллионов тонн угля. Продуктами его сжигания – кроме полезной энергии – являются дым, сажа, диоксид углерода и оксиды серы. На современных теплоэлектростанциях, работающих на угле, удаление пыли и окалины из топочных газов осуществляется с помощью специальных фильтров – электроосадителей. Затем очищенные газы поднимаются по высокой трубе, через которые они выпускаются в верхние слои атмосферы, где в результате происходит увеличение концентрации диоксида углерода. Существует мнение, что это приводит к возникновению так называемого *парникового эффекта*. Парниковый эффект ограничивает количество тепловой энергии, испускаемой Землей в космическое пространство (рис. 5.24, а). Происходящее одновременно с этим накопление пыли в верхней атмосфере приводит, наоборот, к охлаждению Земли, поскольку усиливает отражение солнечного излучения земной атмосферой (рис. 5.24, б).

Использование ядерного деления с целью получения энергии тоже имеет свои экологические проблемы. Здесь существуют две главные опасности.

Риск аварии. В западных странах не было больших аварий на атомных электростанциях, хотя аварии в Браунс-Ферри, Гаррисбурге и на

Три-Майл-Айленд в США получили широкую известность. Авария в Чернобыле в СССР была самой катастрофичной.

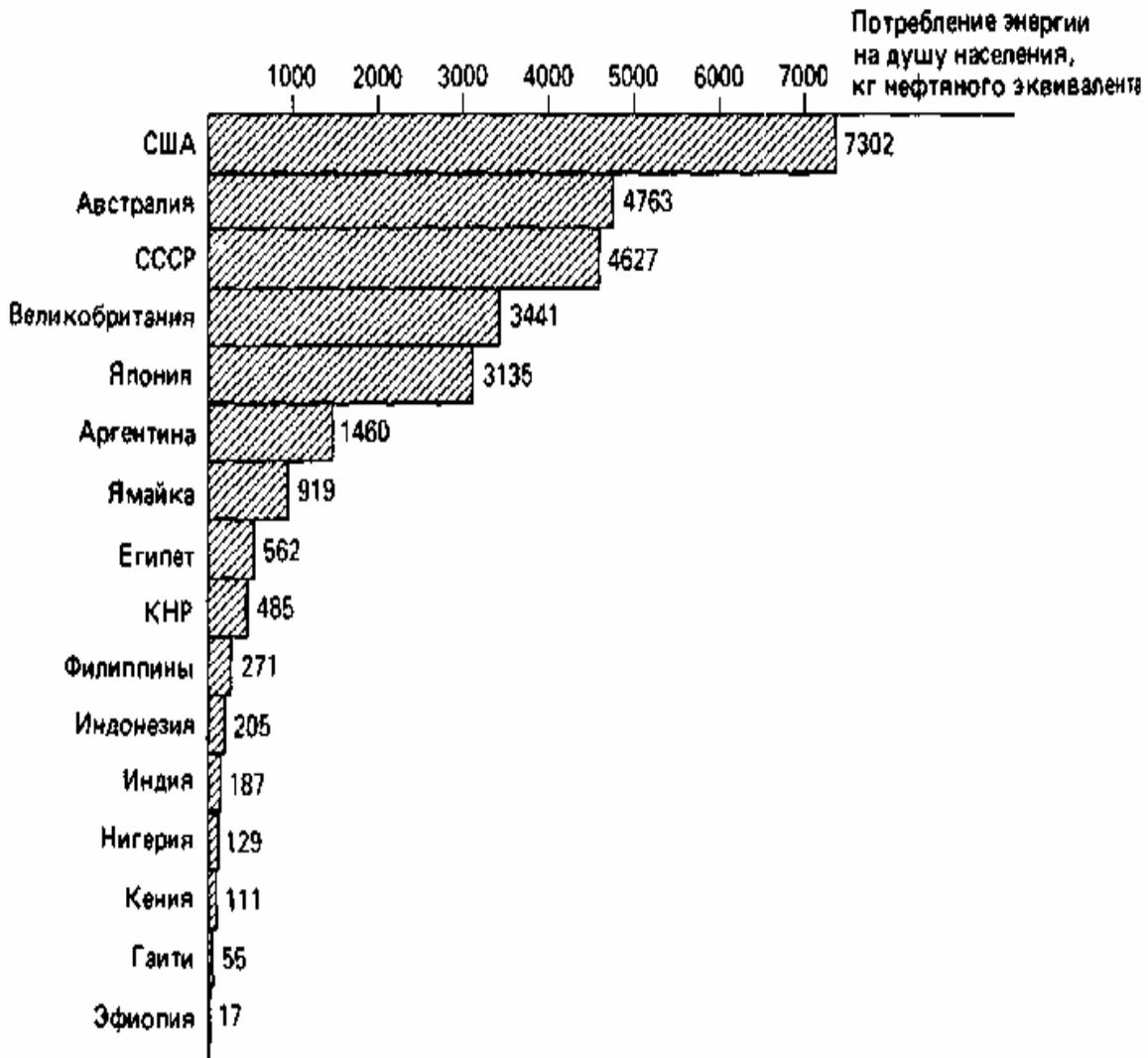


Рис. 5.22. Потребление энергии в некоторых развитых и развивающихся странах в расчете на душу населения по данным за 1984 г

Утечка радиоактивности и хранение радиоактивных отходов. Эта проблема в последнее время получает все более противоречивое освещение. Все население земного шара постоянно подвергается облучению. Приблизительно 78% этого облучения обусловлено такими естественными источниками, как гранитные горные породы и космические лучи. Менее половины процента обусловлено атомными электростанциями и испытаниями ядерного оружия в атмосфере. Остальная часть – около 21% обусловлена медицинскими исследованиями с помощью рентгеновских лучей.

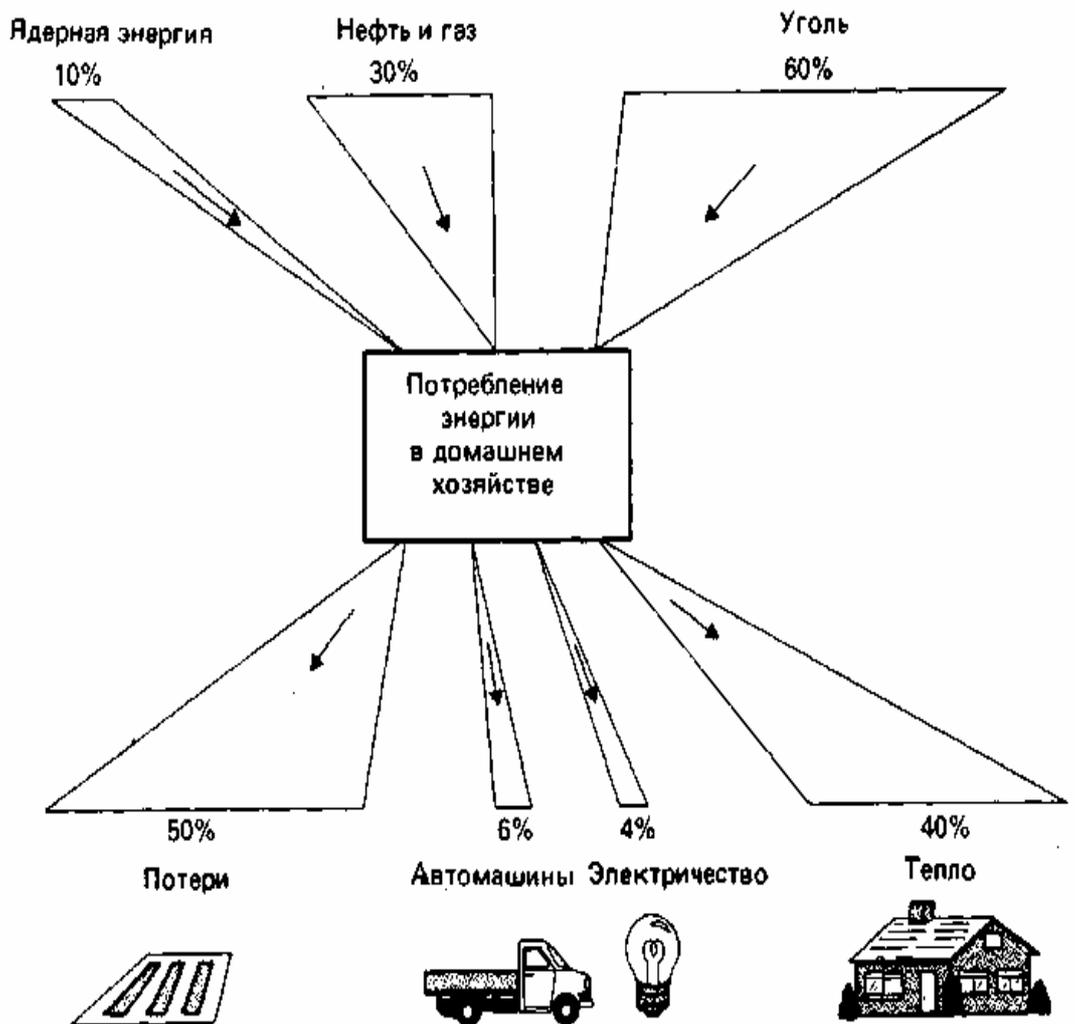


Рис. 5.23. Источники энергии и ее расход в домашних хозяйствах крупной промышленно развитой страны (Великобритания)

Проблема удовлетворения все возрастающих потребностей человечества в энергии заключается не только в том, чтобы сохранить окружающую среду и свести к минимуму ее разрушение, но также и в том, чтобы как можно более эффективно использовать окружающую среду. В некоторых развивающихся странах существует все возрастающая опасность того, что обычные пищевые сельскохозяйственные культуры будут вытеснены с полей культурами, используемыми в качестве сырья для получения горючего. Грубо говоря, это значит, что бедняки останутся без пищи, зато богатые смогут передвигаться в автомобилях. Хотя развивающиеся страны в целом увеличивают потребление нефти, многие из самых бедных и не имеющих нефти стран третьего мира вынуждены до сих пор использовать древесину в качестве основного вида топлива. В некоторых странах до 90% производимой энергии получают сжиганием древесины, нанося тем самым большой вред окружающей среде.

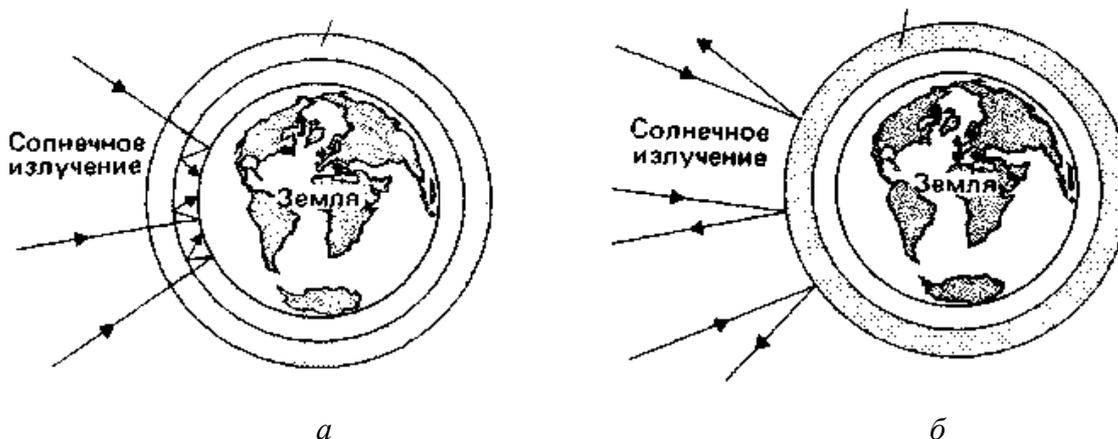


Рис. 5.24. Влияние загрязнения атмосферы продуктами сгорания горючих ископаемых на изменение теплового баланса Земли: *а* – парниковый эффект – захват тепловой энергии в атмосфере Земли из-за повышенного содержания в ней CO_2 , способствующий потеплению климата; *б* – отражение солнечного излучения частицами пыли, попадающими в верхнюю атмосферу Земли, способствующее похолоданию климата

Глава 6

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

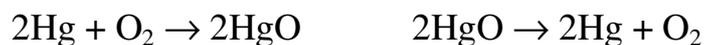
Обратимость реакций

Химические реакции заключаются во взаимодействии реагентов с образованием продуктов. Не следует, однако, полагать, что направление химической реакции только одно (реагенты \rightarrow продукты). В действительности, химические реакции протекают и в прямом, и в обратном направлениях:



Все химические реакции, в принципе, обратимы. Это означает, что в реакционной, смеси осуществляется как взаимодействие реагентов (при этом образуются продукты), так и взаимодействие продуктов (при этом образуются реагенты). В этом смысле различие между реагентами и продуктами чисто условное; оно определяется записью уравнения обратимой реакции: слева от знака обратимости \rightleftharpoons записывают формулы реагентов, справа – формулы продуктов.

Пример. В закрытой реакционной системе, содержащей первоначально ртуть и кислород, могут протекать реакции:

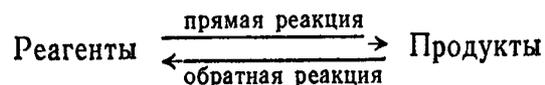


Таким образом, в данной системе развиваются одновременно протекающие два процесса, и суммарное уравнение обратимой реакции следует записать так:



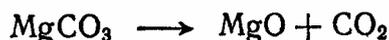
В соответствии с уравнением конкретной обратимой реакции различают *прямую реакцию*, протекающую по уравнению слева направо, и *обратную реакцию*, протекающую по уравнению справа налево.

В общем виде можно записать:



Конкретная запись обратной реакции часто определяется также тем, какие вещества были *исходными* при экспериментальном проведении реакции, а какие – *конечными*, т. е. образовавшимися в процессе ее протекания.

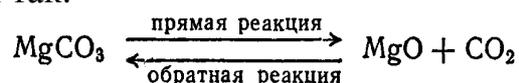
Пример. При нагревании исходного вещества карбоната магния образуются продукты разложения – оксид магния и диоксид углерода:



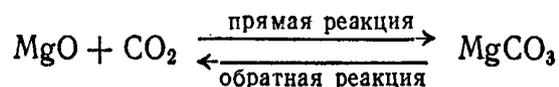
По мере протекания этой прямой реакции в закрытой системе накапливаются конечные вещества, что вызывает развитие обратной реакции между ними:



Следовательно, обратимый процесс термического разложения карбоната магния записывается так:



Однако в качестве исходных веществ можно взять оксид магния и диоксид углерода, тогда уравнение синтеза карбоната магния следует записать:



Направление протекания химической реакции определяется условиями ее проведения (температурой, давлением, концентрацией веществ).

Многие реакции имеют одно преимущественное направление и для проведения таких реакций в противоположном направлении требуются экстремальные условия. В подобных реакциях происходит почти полное превращение реагентов в продукты.

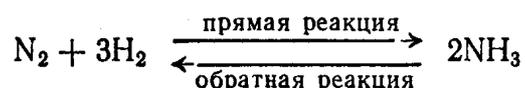
Пример. Железо и сера при умеренном нагревании реагируют между

собой с образованием сульфида железа (II). FeS при таких температурах устойчив и практически не разлагается на железо и серу:



В химических реакциях, которые способны при заданных условиях протекать в обоих направлениях, не происходит взаимодействия веществ без остатка. Особенно это характерно для гомогенных реакций (реакции между газами, реакции в растворе).

Пример. Реакция синтеза аммиака является обратимой:



При 20 МПа (≈ 200 атм) и 400°C достигается максимальное и равное 36% (по объему) содержание NH_3 в реакционной смеси. В этот момент скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, т.е. система достигает *состояния химического равновесия*.

Оно представляет собой динамическое равновесие, поскольку при нем *два противоположно направленных процесса протекают одновременно с равными скоростями*.

Следует отметить, что реакционная система остается в состоянии динамического равновесия лишь до тех пор, пока система остается изолированной, т.е. не обменивается со своим окружением ни веществом, ни энергией.

Таким образом, можно заключить, что система, находящаяся в состоянии химического равновесия, должна характеризоваться тремя следующими признаками:

- 1) скорости прямой и обратной реакции должны быть одинаковыми;
- 2) в системе не должно происходить никаких видимых изменений;
- 3) система должна быть изолированной.

Принцип Ле Шателье. Смещение химического равновесия

Положение химического равновесия зависит от следующих параметров реакции: температуры, давления и концентрации веществ. Влияние, которое оказывают эти факторы на химическую реакцию, подчиняются закономерности, которая была в общем виде высказана в 1884 г. французским физико-химиком Ле Шателье, подтверждена в том же году голландским физико-химиком Вант-Гоффом и в 1887 г. термодинамически обоснована немецким физиком Брауном. Поэтому эта закономерность называется принципом Ле Шателье-Вант-Гоффа-Брауна, или чаще короче – *принципом Ле Шателье*. Современная формулировка принципа Ле Шателье такова:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то система перейдет в другое состояние равновесия так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Таким образом, химическая система способна нивелировать влияние изменения внешних условий.

В принципе Ле Шателье речь идет о смещении состояния динамического химического равновесия, этот принцип называется также *принципом подвижного равновесия*, или *принципом смещения равновесия*.

Как указано выше, на положение равновесия при протекании обратимых химических реакций влияют температура, давление и концентрация веществ.

Влияние температуры. Как мы уже знаем, все химические реакции протекают с изменением энтальпии. В каждой обратимой реакции одно из ее направлений (прямая и обратная реакция) отвечает экзотермическому процессу, а другое – эндотермическому.

Пример. В реакции синтеза аммиака, изображаемой термохимическим уравнением,



прямая реакция – экзотермическая, а обратная реакция – эндотермическая.

Влияние изменения температуры на положение химического равновесия подчиняется следующим правилам.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры – в направлении экзотермической реакции.

Действительно, в каждой эндотермической реакции потребляется энергия в форме теплоты (кинетическая энергия превращается в химическую энергию). Реакционная система отзывается на внешнее воздействие – повышение температуры до тех пор, пока не установится новое положение равновесия. Наоборот, в каждой экзотермической реакции освобождается некоторое количество энергии в форме теплоты (химическая энергия превращается в кинетическую энергию). Реакционная система отзывается на внешнее воздействие – понижение температуры до тех пор, пока не установится новое положение равновесия.

Пример. В синтезе аммиака более низкая температура способствует образованию аммиака (экзотермическая реакция), а более высокая температура способствует обратной реакции – разложению аммиака (эндотермическая реакция):

$t, ^{\circ}\text{C}$	300	400	500	600	700
Объемная доля $\text{NH}_3, \%$...	63	36	18	8	4

Таким образом, положение равновесия при относительно низких температурах (300°C) синтеза сдвинуто в сторону образования NH_3 , а при относительно высоких температурах (700°C) – в сторону образования смеси N_2 и H_2 .

Влияние давления. Во всех реакциях с участием газообразных веществ (реагентов, продуктов), сопровождающихся изменением объема за счет изменения количества вещества при переходе от реагентов к продуктам, на положение равновесия влияет давление в системе.

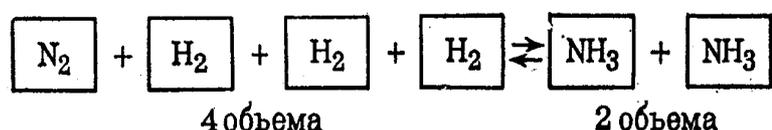
Влияние давления на положение равновесия подчиняется следующим правилам.

При повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (реагентов или продуктов) с меньшим объемом.

При понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (реагентов или продуктов) с большим объемом.

При изменении давления в реакционной системе развивается та реакция (прямая или обратная), которая ослабляет эффект внешнего воздействия.

Пример. При синтезе аммиака 1 моль азота и 3 моль водорода образуют 2 моль аммиака, т.е. одна объемная часть N_2 и три объемных частей H_2 дают только две объемные части NH_3 :



Таким образом, при переходе от реагентов к продуктам объем газов уменьшается вдвое. Значит, при повышении давления равновесие должно пропорционально смещаться в сторону образования NH_3 , о чем свидетельствуют следующие данные для реакции синтеза аммиака при 400°C;

<i>p</i> , МПа.....	0,1	10	20	30	60	100
Объемная доля NH_3 , %...	0,4	26	36	46	66	80

При относительно высоких давлениях (80 МПа) положение равновесия соответствует области существования NH_3 , а при относительно низких давлениях – смеси N_2 и H_2 .

Влияние концентрации. Влияние концентрации на состояние равновесия подчиняется следующим правилам.

При повышении концентрации одного из реагентов равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции.

$A + B \rightleftharpoons C + D$, в которых все стехиометрические коэффициенты равны единице, закон действующих масс формулируется так:

химическая реакция находится в состоянии равновесия, если отношение произведения концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов достигает постоянного значения, характерного для этой реакции при данной температуре.

Математическое выражение закона действующих масс через концентрации веществ c или активности a для простых реакций запишется так:

$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = K_c \quad \text{или} \quad \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = K_a$$

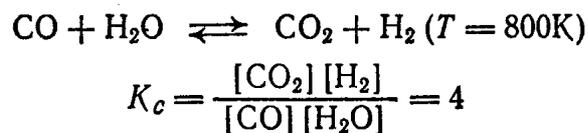
Закон действующих масс универсален и его можно использовать для расчетов независимо от сложности реакции.

Для проведения практических расчетов выражение закона действующих масс записывают через концентрации, соответствующие состоянию химического равновесия; такие концентрации обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \text{const} = f(T)$$

Величина K_c называется *константой равновесия*. Она зависит только от температуры.

Пример. Для обратимой гомогенной реакции конверсии оксида углерода водяным паром (конверсия водяного газа) константа равновесия равна



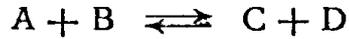
Обычно в законе действующих масс содержание каждого вещества задают его равновесной молярной концентрацией, выраженной в моль/л, но оно может быть записано с указанием равновесных мольных долей x или равновесных парциальных давлений p веществ.

Запись закона действующих масс через молярные концентрации удобна прежде всего для реакций, протекающих в растворах. Мольные доли более подходят для описания реакций между газообразными веществами.

Мольная доля вещества x_B – это отношение формульного количества вещества к сумме формульных количеств всей смеси:

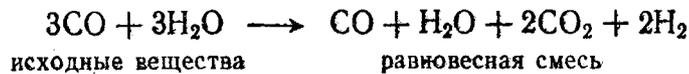
$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + n_D} = \frac{n_B}{\sum n_{A-D}}$$

Применительно к обратимым газовым реакциям закон действующих масс передается следующим выражением:



$$K_x = \frac{x_C x_D}{x_A x_B} = \text{const} = f(T)$$

Пример. В реакции конверсии водяного газа состояние равновесия при 800 К установилось так, что из начальных количеств CO и H₂O, равных по 3 моль для каждого вещества, образовалось по 2 моль продуктов (CO₂ и H₂):



Наглядно это изображено на рис. 6.1. Равновесные мольные доли веществ в реакционной смеси равны (суммарное количество всех веществ составляет 6 моль):

$$x_{\text{CO}_2} = 2/6, \quad x_{\text{H}_2} = 2/6, \quad x_{\text{CO}} = 1/6 \quad \text{и} \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = 1/6$$

откуда

$$K_x = \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(2/6) \cdot (2/6)}{(1/6) \cdot (1/6)} = 4 \quad (T = 800\text{K})$$

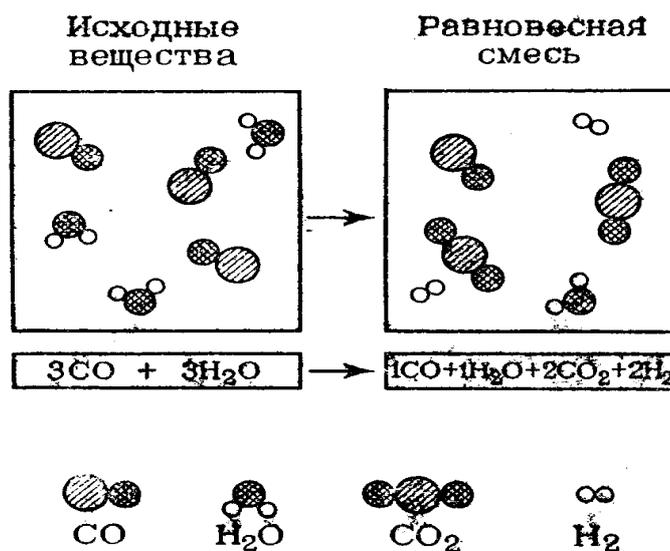
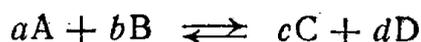


Рис. 6.1. Исходные вещества и равновесная смесь в реакции конверсии водяного газа при 800 К

Для *сложных гомогенных реакций*, в уравнениях которых коэффициенты при формулах веществ (стехиометрические коэффициенты) не равны единице, в выражении закона действующих масс следует учитывать эти коэффициенты.

Коэффициенты уравнения химической реакции в выражении закона действующих масс выступают в качестве показателей степеней соответствующих равновесных концентраций.

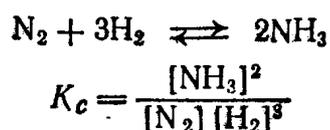
Для гомогенной реакции:



выражение для закона действующих масс записывается в виде:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const} = f(T)$$

Пример. Для обратимой реакции синтеза аммиака константа равновесия равна:



Для каждой химической реакции при $T = \text{const}$ величина K_c имеет вполне определенное, присущее только этой реакции значение и при изменении температуры значение K_c данной реакции меняется. Константа равновесия реакций может быть рассчитана по экспериментальным данным; для многих реакций значения K_c приведены в справочниках.

В выражении закона действующих масс концентрации продуктов стоят в числителе, а концентрации реагентов – в знаменателе, поэтому действительны следующие утверждения:

чем выше константа равновесия, тем в большей степени в равновесной реакционной смеси преобладают продукты;

чем ниже константа равновесия, тем в большей степени в равновесной реакционной смеси преобладают реагенты.

Для гомогенных реакций типа:



и всех других реакций, в которых суммарное количество продуктов равно суммарному количеству реагентов, справедливы следующие закономерности в равновесной реакционной смеси:

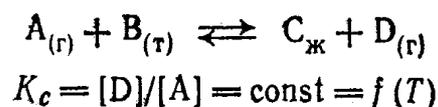
при $K_c > 1$ преобладают продукты, концентрация продуктов выше концентрации реагентов;

при $K_c = 1$ концентрации реагентов и продуктов одинаковы;

при $K_c < 1$ преобладают реагенты, концентрация реагентов выше концентрации продуктов.

Эти же выводы получаются при подстановке соответствующих значений K_c в выражение для расчета стандартной энергии Гиббса реакции.

Если в обратимой реакции, помимо газов, принимают участие твердые и малолетучие жидкие вещества, то выражение закона действующих масс принимает вид:

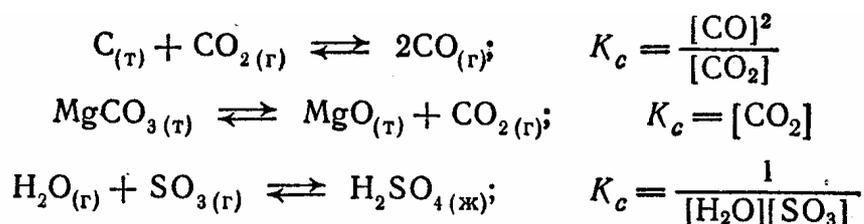


Концентрации твердых и жидких веществ, равные отношению плотности вещества ρ к его молярной массе M .

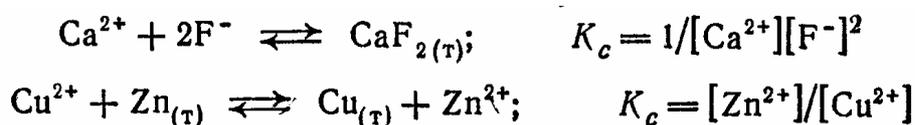
$$c = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{m/\rho} = \frac{\rho}{M} = \text{const} = f(T)$$

включены как константы при $T = \text{const}$ в величину K_c и поэтому отсутствуют в правой части выражения для закона действующих масс.

Пример. Выражениями для K_c следующих реакций будут:



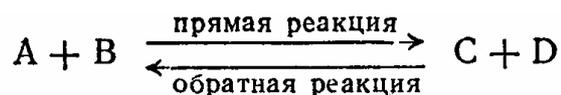
Таким же образом в растворе не учитываются твердые фазы (осадки):



Кинетический вывод закона действующих масс

Руководствуясь кинетической теорией газов, можно провести вывод закона действующих масс. Кинетическая теория газов объясняет протекание химических реакций, исходя из энергии движения – кинетической энергии молекул. При непрерывном перемещении молекул постоянно

происходят их попарные соударения. Если энергия сталкивающихся молекул достаточно большая, то их столкновение приведет к химическому взаимодействию. Избыточная энергия по сравнению со средней энергией, которой обладают молекулы, вступающие в химическое взаимодействие при столкновении, называется *энергией активации* E_a . Молекулы, обладающие энергией активации, называются *активными*. Поскольку одновременные, столкновения трех и большего числа молекул весьма редки и поэтому маловероятны как причина химического взаимодействия, то можно считать, что элементарный акт химической реакции отвечает уравнению



Вероятность столкновения молекул А и В возрастает при увеличении концентрации веществ А и В. Если в определенном объеме реакционной системы содержится только по одной молекуле А и В, то вероятность их столкновения чрезвычайно низка. Однако эта вероятность за тот же промежуток времени возрастает в десять раз, если отношение А:В станет равным 10:1 (или 1:10), или в 100 раз при отношении А:В = 10:10 (рис. 6.2).

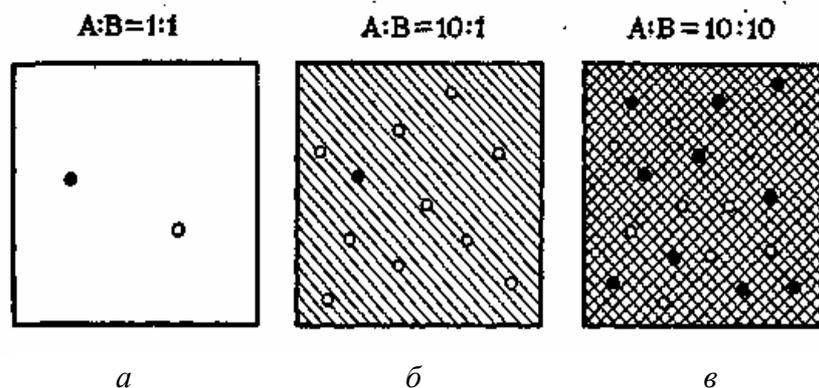


Рис. 6.2. Схема, иллюстрирующая вероятность соударения молекулами веществ А и В в зависимости от концентраций веществ (за одно и то же время): *a* – 1 соударение А—В; *б* – 10 соударений А—В; *в* – 100 соударений А—В

Повышение числа столкновений А—В одновременно приводит к возрастанию скорости реакции.

Скорость химической реакции возрастает с повышением концентраций веществ, участвующих в реакции.

Для скоростей прямой и обратной реакций действительны выражения:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} c_A c_B \quad \text{и} \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} c_C c_D$$

показывающие, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих или образующихся веществ. Коэффициенты пропорциональности в этих выражениях k_{np} называются *константами скорости реакций* (см. следующую главу). Каждой реакции отвечает свое значение константы скорости. Для конкретной реакции константа скорости растет при повышении температуры.

Возрастание энергии движения молекул с повышением температуры находит отражение в том, что увеличивается число и частота столкновений и тем самым растет скорость реакции.

В начальный период протекания обратимой реакции скорость ее прямой реакции будет значительно превышать (на несколько порядков) скорость обратной реакции $v_{np} \gg v_{обр}$. По мере протекания прямой реакции концентрации исходных веществ А и В уменьшаются, следовательно, постоянно понижается и скорость прямой реакции. Одновременно с этим увеличиваются концентрации конечных веществ С и D, поэтому постоянно повышается скорость обратной реакции.

Общая скорость обратимой реакции, т.е. наблюдаемая экспериментально степень превращения веществ в единицу времени, оказывается равной разности между скоростями прямой и обратной реакций:

$$v = v_{np} - v_{обр}.$$

Поскольку скорости прямой и обратной реакций непрерывно изменяются противоположным образом, то в какой-то момент времени протекания реакции обе скорости обязательно должны сравняться $v_{np} = v_{обр}$. В результате общая скорость обратимой реакции становится равной нулю, $v = 0$. Однако это не означает, что при $v = 0$ обратимая реакция прекращается, продолжает осуществляться взаимодействие реагентов – прямая реакция со скоростью $v_{np} > 0$ и взаимодействие продуктов – обратная реакция со скоростью $v_{обр} > 0$, но при этом $v_{np} = v_{обр}$ и оба направления реакции как бы компенсируют друг друга. Именно вследствие уравнивания скоростей прямой и обратной реакций и достигается состояние равновесия. После установления равновесия концентрации всех участвующих в реакции веществ (реагентов, продуктов) далее не изменяются при $T = \text{const}$, они принимают вполне определенные для конкретной реакции равновесные значения [А], [В], [С] и [D].

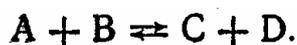
Выражения для скоростей прямой и обратной реакций в состоянии равновесия записываются так:

$$v_{np} = k_{np} [A][B] \quad \text{и} \quad v_{обр} = k_{обр} [C][D]$$

Отсюда при $v_{np} = v_{обр}$:

$$k_{\text{пр}} [A][B] = k_{\text{обр}} [C][D] \quad \text{или} \quad \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_c$$

Полученное выражение есть закон действующих масс для состояния химического равновесия обратимых реакций типа:



Применительно к реакциям других типов, т.е. более сложным по числу реагирующих частиц, возможен лишь формальный перенос приведенного выше кинетического вывода закона действующих масс. Так, реакция синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons NH_3$ относится к типу $A + 3B \rightleftharpoons 2C$.

Исходя из уравнений сложных обратимых реакций, нельзя сделать кинетический вывод, что для осуществления акта прямой реакции необходимо одновременное столкновение четырех молекул ($A + 3B$). Такие реакции протекают через несколько элементарных этапов, обычно включающих попарные соударения реагирующих частиц (механизмы таких реакций сложны и еще недостаточно изучены).

Выражение закона действующих масс для сложных обратимых реакций имеет вид:

$$A + B + C \rightleftharpoons L + M + N$$

$$K_c = \frac{[L][M][N]}{[A][B][C]} = \text{const} = f(T)$$

Если принять, что вещества В и С – это одно и то же вещество В, а вещества L, М и N – это одно и то же вещество М, то уравнение реакции преобразуется к виду:



(т.е. это уравнение совпадает с указанным выше типом реакций, подобным синтезу NH_3).

Применительно к таким реакциям выражение закона действующих масс также математически видоизменяется:

$$K_c = \frac{[M][M][M]}{[A][B][B]} \quad \text{или} \quad K_c = \frac{[M]^3}{[A][B]^2}$$

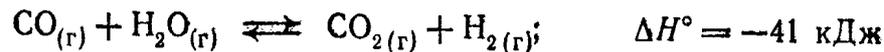
Ясно видно, что в выражении для константы равновесия коэффициенты уравнения реакций выступают в качестве показателей степени у концентрации соответствующих веществ.

Факторы, влияющие на химическое равновесие с учетом закона действующих масс

Влияние температуры на химическое равновесие. Константа равновесия конкретной реакции для каждой фиксированной температуры имеет свое, определенное значение, т.е. $K_c = f(T)$.

При повышении температуры константа равновесия уменьшается для экзотермических реакций и увеличивается для эндотермических реакций.

Примеры. 1. Обратимая реакция конверсии водяного газа в прямом направлении экзотермична:



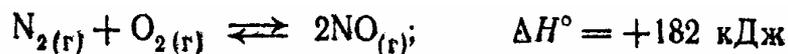
Константа равновесия этой реакции

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

уменьшается с повышением температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	27	127	327	527	727	1727
K_c	8700	1670	24,2	4,1	1,4	0,2

2. Обратимая реакция прямого синтеза монооксида азота в прямом направлении эндотермична:



Константа равновесия этой реакции, выраженная через парциальные давления

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{O}_2}}$$

увеличивается с повышением температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	727	1727	2727	3727
K_p	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$

Эти и подобные им данные отражают уже ранее упомянутый принцип Ле Шателье, согласно которому

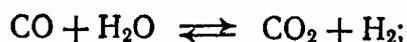
для обратимой химической реакции при повышении температуры в равновесной реакционной смеси увеличивается содержание реагентов при экзотермической реакции и содержание продуктов при эндотермической реакции.

Влияние концентрации на химическое равновесие. Если в реакционной смеси, находящейся в состоянии равновесия при $T = \text{const}$, за счет внешнего воздействия изменяется концентрация одного из веществ, участвующих в реакции, то состояние равновесия нарушается.

Скорости прямой и обратной реакций не будут равны, общая обратимая реакция получит дальнейшее развитие и будет протекать до тех пор, пока снова не восстановится равенство $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ и не установится новое состояние равновесия, отличающееся по своему положению от первоначального (до внешнего воздействия). При этом значение константы равновесия остается постоянным, если не изменяется температура.

С позиций закона действующих масс можно утверждать: **при изменении концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, химическое равновесие сдвигается в таком направлении, чтобы отношение произведения новых равновесных концентраций продуктов к произведению новых равновесных концентраций реагентов стало равным константе равновесия.**

Пример. Если при конверсии водяного газа



искусственно увеличить в равновесной смеси концентрацию пара воды, то состояние равновесия обязательно нарушится (в выражении для константы равновесия увеличится знаменатель):

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \text{const} (T = \text{const})$$

При этом соотношение концентраций (уже неравновесных) становится меньше значения K_c и развивается прямая реакция, в результате которой увеличиваются концентрации продуктов и уменьшаются концентрации реагентов до таких значений, пока их соотношение снова не достигнет значения K_c .

Новые равновесные концентрации всех веществ станут другими, положение равновесия сдвинется в сторону образования продуктов. Именно таким способом добиваются увеличения выхода водорода при промышленном использовании водяного газа: процесс проводят при избытке пара воды. К тому же выводу можно прийти, исходя из принципа Ле Шателье.

Следует принять во внимание, что процентное содержание продуктов в равновесной реакционной смеси будет максимальным, если реагенты берутся в стехиометрическом отношении, например, 1 моль CO на 1 моль H₂O. Избыток паров воды разбавляет смесь и тем самым уменьшает содержание продуктов в процентном отношении.

Пример. Объемный состав равновесной смеси при конверсии водяного газа (800 К) при стехиометрическом отношении исходных веществ (CO : H₂O = 1 : 1) и при избытке пара воды (CO : H₂O = 1:2) составляет:

	CO:H ₂ O = 1:1	CO:H ₂ O = 1:2
CO	16,67 %	10,53 %
H ₂	16,67 %	24,81 %
CO ₂	33,33 %	32,33 %
H ₂	33,33 %	32,33 %
	100 %	100 %

Следовательно, при избытке пара воды процентное содержание продуктов ниже. Расчет объема водорода, образующегося при стехиометрическом соотношении исходных веществ (по 100 м³ CO и H₂O) и нестехиометрическом соотношении (100 м³ CO и 200 м³ H₂O), дает такие результаты:

	CO : H ₂ O = 1:1	CO : H ₂ O = 1:2
Объем реакционной смеси.....	200 м ³	300 м ³
Объем водорода.....	66,67 м ³	97,00 м ³

Таким образом, при проведении процесса в условиях избытка одного из реагентов абсолютный выход водорода увеличивается.

Влияние давления на химическое равновесие. В обратимых реакциях с участием газообразных веществ между давлением и концентрацией существует взаимосвязь.

Давление газовых смесей определяется *законом Дальтона*:

общее давление газовой смеси есть сумма парциальных давлений отдельных газов.

Под *парциальным давлением* понимается давление газа, входящего в состав смеси, которое создавал бы этот газ, если бы он один при этой же температуре занимал объем, равный объему газовой смеси.

В газовой смеси парциальное давление каждого газа пропорционально числу молекул, содержащихся в данном объеме смеси.

Следовательно, парциальные давления газов в смеси являются мерами их концентраций. В выражении закона действующих масс применительно к газовым реакциям вместо концентраций могут быть указаны парциальные давления газов.

Пример. Для обратимой реакции конверсии водяного газа



выражение для константы равновесия можно записать так:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Если общее давление равновесной смеси удвоить, то удвоятся и парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{2p_{\text{CO}_2} 2p_{\text{H}_2}}{2p_{\text{CO}} 2p_{\text{H}_2\text{O}}} = \text{const}$$

т. е. повышение давления не оказывает влияния на положение равновесия в этой реакции.

Для обратимых газовых реакций, которые протекают без изменения количества вещества (при переходе от реагентов к продуктам), и, следовательно, без изменения общего объема смеси при $T = \text{const}$, изменение давления не влияет на положение равновесия.

Для таких реакций, в которых

$$\sum n_{\text{реак}} = \sum n_{\text{прод}},$$

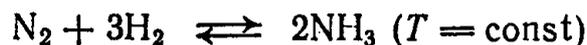
например, для гомогенных газовых реакций типа:



значения K_c и K_p всегда равны между собой.

Иначе проявляется влияние давления на равновесие обратимых газовых реакций, которые протекают с изменением количества продуктов (по сравнению с количеством реагентов).

Пример. В реакции синтеза аммиака



участвует 4 моль реагентов и только 2 моль продуктов. Поскольку 1 моль каждого газа (считая все газы идеальными) занимает один и тот же объем при $T = \text{const}$, то значит, эта реакция идет с уменьшением объема в два раза.

Для обратимых газовых реакций, которые протекают с изменением количества вещества (при переходе от реагентов к продуктам), и, следовательно, с изменением объема смеси, изменение давления вызывает смещение положения равновесия.

Для таких реакций константа равновесия, выраженная через парциальные давления, K_p имеет значение, отличное от значения K_c . Между этими константами существует следующее соотношение, выведенное из уравнения состояния идеального газа (см. ранее):

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

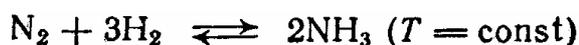
где Δn – изменение количества вещества при переходе от реагентов к продуктам, равное:

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{реак.}}$$

Для реакции синтеза аммиака $\Delta n = -2$.

Направление, в котором сместится равновесие в таких реакциях, качественно можно определить по принципу Ле Шателье. Количественную оценку смещения равновесия проводят по закону действующих масс.

Пример. В реакции прямого синтеза аммиака



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \text{const}$$

при повышении общего давления системы в два раза увеличиваются вдвое и все парциальные давления газов. Тогда соотношение парциальных давлений, составленное аналогично выражению для K_p , станет равным:

$$\frac{2p_{\text{NH}_3}^2}{2p_{\text{N}_2} 2p_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{4} \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{4} K_p$$

Полученное соотношение равно не величине K_p , а лишь $0,25 K_p$, что означает нарушение состояния равновесия, т.е. парциальные давления газов становятся неравновесными.

Таким образом, для обратимых газовых реакций, которые протекают с изменением количества вещества (при переходе от реагентов к продуктам), и, как следствие, с изменением объема системы, при каждом изменении давления меняется соотношение парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, составленное аналогично выражению закона действующих масс. Тем самым система выходит из состояния равновесия и в ней развивается такая реакция (прямая или обратная), которая приведет к новому состоянию равновесия. При этом парциальные давления будут изменяться до новых значений равновесных давлений, соотношение между которыми станет снова равным значению K_p .

Изменение парциальных давлений отдельных газов отражает изменение их содержания в реакционной смеси, т.е. приводят к дополнительному протеканию прямой или обратной реакции до установления в

системе нового состояния равновесия. Происходит явление, которое и называется смещением положения равновесия.

Если соотношение неравновесных парциальных давлений, составленное в соответствии с законом действующих масс, меньше константы K_p , то равновесие сдвигается в направлении образования продуктов (их парциальные давления входят в числитель соотношения).

Если больше константы K_p , то равновесие сдвигается в направлении образования реагентов (их парциальные давления входят в знаменатель соотношения).

Пример. В обратимой реакции синтеза аммиака в результате повышения давления соотношение парциальных давлений увеличивается и снова достигает значения K_p вследствие последующего повышения парциального давления аммиака (стоит в числителе).

Таким образом, в системе развивается прямая реакция, которая смещает положение равновесия в направлении образования аммиака.

Наоборот, если в обратимых газовых реакциях, которые протекают в прямом направлении с увеличением количества конечного вещества и, следовательно, общего объема системы, повышать общее давление, то соотношение парциальных давлений становится бóльшим, чем значение K_p . Реакция приходит к новому положению равновесия тем, что увеличиваются парциальные давления реагентов, стоящие в знаменателе. Это означает дополнительное протекание реакции в обратном направлении, в связи с чем повышение давления в технологии таких процессов не представляет интереса (уменьшается выход продуктов).

Глава 7

РАСТВОРЫ И ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Растворы – это однородные смеси (гомогенные системы) переменного состава, содержащие два или несколько веществ.

Из составных частей раствора одно вещество считается *растворителем*, остальные – *растворенными веществами*. Растворитель – это вещество, в среде которого равномерно распределяются растворенные вещества; растворитель является основной составной частью раствора и обычно присутствует в нем в большем количестве. Растворитель может образовывать растворы различных растворенных веществ, например растворы разных солей в одном и том же растворителе – воде, а одно и то же растворенное вещество может давать растворы в различных растворителях, например растворы бромида натрия в воде и этаноле как растворителях.

В отличие от гомогенных смесей – растворов, гетерогенные системы (суспензии, эмульсии и др.) к растворам не относятся, а представляют

собой дисперсные системы. Растворы отличаются от дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы, т.е. частиц растворенного вещества; имеется и ряд других отличий (табл. 7.1).

Т а б л и ц а 7.1

Некоторые характеристики растворов и суспензий

Истинный раствор	Коллоидный раствор	Суспензия
Молекулярно- дисперсная система Размер частиц $< 1 \cdot 10^{-9}$ м Частицы нельзя обнаружить оптическими методами Частицы проходят через бумажный фильтр	Коллоидно-дисперсная система Размер частиц $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-7}$ м Частицы можно обнаружить с помощью ультрамикроскопа	Грубодисперсная система Размер частиц $> 5 \cdot 10^{-7}$ м Частицы можно обнаружить визуально или с помощью микроскопа Частицы задерживаются бумажным фильтром

В широком смысле под растворами понимаются гомогенные смеси в любом агрегатном состоянии. В химической практике более важны жидкие гомогенные смеси, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии обычно называют просто растворами. В качестве же дисперсной фазы для получения жидких растворов могут быть использованы вещества, находящиеся в любом состоянии (твердом, жидком или газообразном).

Примеры. Водный раствор диоксида углерода CO_2 ; водный раствор жидкого этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; водный раствор твердого гидроксида натрия NaOH .

Важно то, что после смешивания жидкого растворителя и растворенного вещества в любом агрегатном состоянии образующаяся гомогенная смесь (раствор) остается жидкой.

Наиболее распространенным и широко применяемым в химической практике растворителем является вода. Кроме нее, но в значительно меньших масштабах в неорганической химии используются жидкий аммиак и жидкий диоксид серы. В органической химии в качестве растворителей применяются этанол, ацетон, тетрахлорид углерода, трихлорэтилен, сероуглерод, бензол, гексан и др.

Растворы имеют чрезвычайно большое практическое значение; в лабораторных и в промышленных условиях большинство химических реак-

ций проводят в растворах. Кроме того, именно в растворах протекают химические реакции, лежащие в основе обмена веществ в живых организмах.

Растворы делятся на истинные и коллоидные растворы, различия между ними приведены в табл. 7.1.

В истинных растворах (часто называемых просто растворами) частицы растворенных веществ невидимы ни визуально, ни с помощью микроскопа. Частицы относительно свободно передвигаются в среде растворителя; в этом отношении они ведут себя подобно молекулам газа.

В качестве растворенных веществ в истинных растворах могут содержаться неэлектролиты в виде молекул и электролиты в виде ионов.

Пример. Глюкоза – неэлектролит, в водном растворе находится в виде молекул. Хлорид кальция CaCl_2 – электролит, в водном растворе содержится в виде гидратированных ионов Ca^{2+} и Cl^- .

Вещества с очень большими по размерам и очень сложными по составу молекулами (макромолекулами) способны образовывать отдельные фазы и поэтому давать *коллоидные растворы* (дисперсные системы). В коллоидных растворах дисперсная фаза обычно находится в виде частиц, имеющих диаметр от $1 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ м и содержащих от тысяч до миллиарда атомов.

По механизму образования коллоидных частиц различают:

молекулярные коллоиды (дисперсная фаза – макромолекулярные вещества, не образующие истинных растворов, например белковые вещества;

ассоциативные, или мицеллярные коллоиды (дисперсная фаза – агрегаты, или ассоциаты молекул, которые самопроизвольно образуются в истинных растворах после достижения некоторого значения концентрации этих фаз), например, мыла;

дисперсионные коллоиды (дисперсная фаза – агрегаты атомов или молекул, которые образуются путем диспергирования компактных веществ или конденсацией частиц в концентрированных истинных растворах).

В принципе все вещества способны переходить в коллоидное состояние. Из органических веществ коллоидные растворы легко образуют белки, а также животные и растительные клеи, а из неорганических веществ – различно гидратированные формы диоксида кремния.

В коллоидно-дисперсных системах частицы достигают достаточно больших размеров и при одностороннем освещении коллоидные растворы кажутся мутными вследствие рассеяния частицами света (*эффект Тиндаля*). Благодаря светорассеянию коллоидные частицы удается наблюдать в ультрамикроскопе. Коллоидные растворы полностью проходят через бумажный фильтр, однако, коллоидные частицы могут быть отделены от растворителя с помощью полупроницаемых мембран (простейший пример –

пергаментная бумага), которые пропускают молекулы и ионы обычных размеров, но задерживают коллоидные частицы. Такой метод разделения называется *диализом*.

Каждая коллоидно-дисперсная система может существовать в двух основных видах: *золь* – жидкий коллоидный раствор и *гель* – желатинообразная студенистая масса.

Понятие «коллоид» включает в себя как состояние золя, так и состояние геля. В золе коллоидные частицы движутся более или менее свободно. В геле коллоидные частицы связаны друг с другом в рыхлую пространственную сетку и перемещение отдельных частиц, затруднено. Структурная сетка придает гелям механические свойства твердых тел; типичные гели обладают пластичностью и некоторой эластичностью.

Каждый золь может быть превращен в соответствующий гель. Многие гели (хотя далеко не все) могут переходить обратно в золи; этот процесс называется *пептизацией*. Исходя из таких свойств золь и гелей, различают *обратимые коллоиды* (золь \Leftrightarrow гель) и *необратимые коллоиды* (золь \rightarrow гель).

Одной из важнейших характеристик коллоидных растворов является их устойчивость (или неустойчивость). Под устойчивостью дисперсной системы понимают способность сохранять постоянный размер частиц и равномерное распределение по объему дисперсионной среды. Неустойчивость золя проявляется в стремлении частиц к слипанию с образованием крупных агрегатов частиц. Такой процесс называется *коагуляцией*. Коагуляция заканчивается переводом жидкого коллоидного раствора в гель или выпадением в осадок дисперсной фазы.

Устойчивость коллоидных растворов может быть обусловлена различными причинами. Важную роль в обеспечении устойчивости золь играет электростатическое отталкивание между частицами с одноименным зарядом. При увеличении зарядов путем добавления раствора, содержащего большое число ионов, золь разрушается (коагулирует).

Пример. В производстве мыла на первой технологической стадии образуется жидкий коллоидный раствор; добавление хлорида натрия в раствор приводит к осаждению мыла из раствора (процесс *высаливания*).

Коагуляцию коллоидных растворов можно предотвратить добавлением так называемых *защитных коллоидов*, которыми могут служить некоторые макромолекулярные вещества, например крахмал и желатина. С использованием защитных коллоидов можно приготовить относительно устойчивые коллоидные растворы таких веществ, которые сами по себе не склонны к образованию коллоидов, например коллоидные растворы металлов (серебра, золота и др.).

Приготовление коллоидного раствора в простейшем случае осуществляется растворением геля. Если коллоид необратимый и пептиза-

ция невозможна, то пользуются коллоидными мельницами (для измельчения твердых тел) или диспергирующими ультразвуковыми установками (для измельчения металлов).

Коллоидные растворы играют большую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Коллоиды приобрели важное значение в технологии. Процессы образования и разрушения коллоидных систем, их физико-химические свойства изучаются специальной областью химической науки – *коллоидной химией*.

Растворимость веществ. Состав растворов

Растворы могут иметь различный состав. Так, некоторые жидкости способны неограниченно смешиваться друг с другом, например этанол и вода. Другие жидкости растворяются в определенных соотношениях.

Пример. Вода и фенол при 20°C полностью смешиваются при соотношениях:

100–92 % воды и 0–8 % фенола;
28–0 % воды и 72–100 % фенола.

В промежуточной области, 28–92% воды и 8–72 % фенола образуются две разные фазы (два разных раствора), одна из которых состоит из воды, насыщенной 8 % фенола, а другая – из фенола, насыщенного 28 % воды.

При растворении **твердых веществ и газов** в жидкостях для каждой пары растворенное вещество – растворитель существует граница смешивания, которая характеризует растворимость вещества.

Растворимость вещества в растворителе количественно определяется составом образуемого ими насыщенного раствора.

Насыщенным раствором называется такой раствор, в котором добавленная порция растворяемого вещества больше не переходит в раствор. Таким образом, насыщенный раствор находится в контакте с избытком растворяемого вещества в виде второй фазы.

Пример. При внесении порциями нитрата калия в воду наступает момент, когда образуется насыщенный раствор, и избыток нитрата калия остается в виде второй фазы (осадка).

Каждое вещество обладает индивидуальной растворимостью в каждом растворителе. Растворимость веществ зависит от температуры.

В жидких растворителях при повышении температуры растворимость твердых веществ, как правило, возрастает, а растворимость газов снижается.

На растворимость газов сильное влияние оказывает также давление: **при повышении давления растворимость газов возрастает.**

Если содержание растворенного вещества в растворе меньше растворимости этого вещества, то такой раствор является *ненасыщенным*, и в нем может раствориться еще некоторое количество того же вещества. Если

количество растворяемого вещества больше, чем его растворимость, то избыточная часть растворяемого вещества остается в виде второй фазы, например, для твердого вещества в виде осадка под насыщенным раствором. Возможно и такое состояние раствора, когда образование второй фазы сразу не происходит, и растворенное вещество остается в растворе, хотя растворимость этого вещества превышена. Такие растворы называются *пересыщенными*; они в большей или меньшей степени неустойчивы (метастабильны). При введении, например, «затравки» – кристаллика твердого растворяемого вещества, избыточное (по сравнению с насыщенным раствором) количество этого вещества выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор.

Состав раствора может быть количественно задан несколькими способами.

Часто вместо выражения «состав раствора» используют термин «концентрация раствора». В соответствии с рекомендацией ИЮПАК *концентрацией* (не раствора, а растворенного вещества) называют отношение количества растворенного вещества или его массы к единице объема раствора; концентрацию обычно выражают в моль/л или г/л. Концентрация – это отношение неоднотипных величин. Те величины, которые являются отношением однотипных величин, например отношение массы растворенного вещества к массе раствора, и формально не имеют своей единицы, называются *долями*. Таким образом, состав раствора может быть передан как концентрацией, так и долей растворенного вещества.

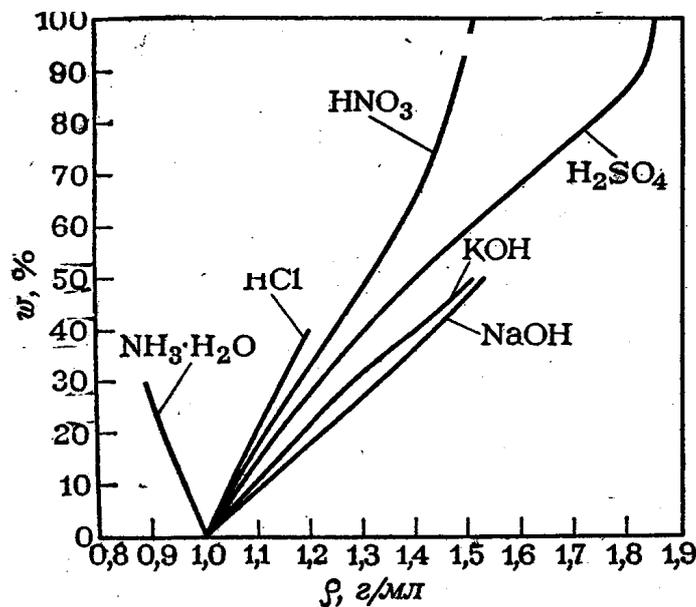


Рис. 7.1. Зависимость между массовым содержанием w и плотностью растворов ρ некоторых веществ при 20°C

Массовая доля растворенного вещества w – это отношение массы

растворенного вещества к массе раствора.

Пример. При 20°C в 100 мл (г) воды растворено 15,6 г нитрата калия;

массовая доля нитрата калия в этом растворе равна:

$$w_{\text{KNO}_3} = \frac{15,6 \text{ (г)}}{15,6 \text{ (г)} + 100 \text{ (г)}} = 0,135, \text{ или } 13,5 \% \text{ (масс.)}$$

Объемная доля растворенного вещества v – это отношение объема растворенного вещества к объему раствора.

Пример. Объемная доля этанола в 120 мл раствора, приготовленного разбавлением водой 24,5 мл спирта, равна:

$$v_{\text{сп}} = \frac{24,5 \text{ (мл)}}{120 \text{ (мл)}} = 0,204, \text{ или } 20,4 \% \text{ (об.)}$$

Т а б л и ц а 7.2

Плотность (г/мл) водных растворов некоторых веществ при 20°C

$w, \%$	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	KOH	NH ₃ - H ₂ O
5	1,032	1,026	1,023	1,054	1,044	0,977
10	1,066	1,054	1,047	1,109	1,090	0,958
15	1,102	1,084	1,073	1,164	1,138	0,940
20	1,139	1,115	1,098	1,219	1,186	0,923
25	1,178	1,147	1,124	1,274	1,236	0,907
30	1,219	1,180	1,149	1,328	1,288	0,892
35	1,260	1,214	1,174	1,380	1,341	—
40	1,303	1,246	1,198	1,430	1,396	—
45	1,348	1,278	—	1,478	1,452	—
50	1,395	1,310	—	1,525	1,511	—
55	1,445	1,339	—	—	—	—
60	1,498	1,367	—	—	—	—
65	1,553	1,391	—	—	—	—
70	1,611	1,413	—	—	—	—
75	1,669	1,434	—	—	—	—
80	1,727	1,452	—	—	—	—
85	1,779	1,469	—	—	—	—
90	1,814	1,483	—	—	—	—
95	1,834	1,493	—	—	—	—

Состав раствора может быть передан также с помощью молярной доли растворенного вещества, молярной концентрации растворенного вещества или его *молярности*, моляльной концентрации или *моляльности*, а также молярной концентрации эквивалента или его *нормально-*

сти (термин, широко используемый в химии растворов и в настоящее время) весьма распространенных в практике неорганической и аналитической химии.

Между плотностью раствора и его составом существует некоторая зависимость, которая изображается либо в графической (рис. 7.1), либо в табличной форме (табл. 7.2). Поэтому состав растворов можно установить, если измерить их плотность. Относительную плотность жидких растворов измеряют с помощью ареометров, выполненных в виде поплавков (трубка с делениями и грузом внизу). По глубине погружения в раствор поплавок находят значение относительной плотности, а затем с помощью таблицы или графика – состав раствора. На шкалах специальных ареометров (например, для водных растворов этанола, серной и азотной кислоты) нанесены непосредственно значения состава растворов, так как чаще всего необходимо узнать именно состав, а не плотность раствора.

Плотность растворов зависит от температуры; обычно табличные и графические зависимости между составом растворов и их плотностью приводятся для 20°C; при той же температуре осуществляется градуировка ареометров.

Молярная доля растворенного вещества (μ) – это отношение количества вещества (в молях), находящихся в растворе. Так же, как объемную долю μ выражают в процентах или долях единицы.

Молярность растворов или молярная концентрация растворенного вещества (C_m) – это отношение формульного количества растворенного вещества или его молярной массы n , содержащегося в единице объема раствора V_p :

$$C_m = n / V_{(p)} .$$

Единица молярной концентрации в СИ – моль на кубический метр (моль/м³); в химической практике чаще используется единица – моль на литр (моль/л) или ммоль/мл (ммоль/см³).

Пример. Молярная концентрация серной кислоты в водном растворе, равная 1 моль/л, означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль H₂SO₄.

Молярность раствора записывается числовым значением молярной концентрации растворенного вещества, выраженной в моль/л, с последующей буквой *M* или словом «молярный».

Примеры. 1 *M* или одномолярный раствор, 0,1 *M* или децимолярный раствор, 0,01 *M* или сантимольный раствор, 0,001 *M* или миллимолярный раствор.

Из определения моль следует, что в 1 л 1 *M* раствора содержится число формульных единиц вещества, равное числу Авогадро.

Молярная концентрация (C_m) – это число моль или ммоль рас-

творенного вещества в весовой единице растворителя, например в 1 кг или в 1 г (H_2O).

Молярная концентрация эквивалента (C_{eq}) – это величина, численно равная эквивалентной концентрации растворенного вещества, выраженной в виде числа молей эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в единице объема раствора, например, в 1 м^3 или одном литре раствора. C_e выражается в моль экв/л или в виде *нормальности*, т.е. как 1 н. HCl , 0,5 н. NaOH .

Эквивалентная концентрация c_{eq} – это отношение эквивалентного количества растворенного вещества n_{eq} к объему раствора $V_{(p)}$:

$$c_{eq} = n_{eq}/V_{(p)} .$$

Единица эквивалентной концентрации – моль на кубический метр ($\text{моль}/\text{м}^3$); в химической практике используется единица моль на литр ($\text{моль}/\text{л}$).

Пример. Эквивалентная концентрация серной кислоты в водном растворе, равная 1 моль/л, означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 моль эквивалентов H_2SO_4 .

Титр (T) – это число граммов растворенного вещества, содержащегося в одном см^3 или одном миллилитре раствора. Титр раствора обозначается обычно в $\text{г}/\text{см}^3$ или $\text{г}/\text{мл}$.

Ионная сила растворов (I). Ионная сила растворов важна для определения скорости химических реакций (см. далее), так как последняя в определенной степени связана с этим показателем.

Определяется ионная сила растворов по следующей формуле:

$$I = 0,5 \cdot \sum C_i Z_i^2 ,$$

где C_i – концентрация каждого иона в моль/л, Z_i – заряд этого иона. Обозначается ионная сила обычно как моль/л.

Пример. Вычислить массовую долю, молярную концентрацию эквивалента (н.), молярную концентрацию, титр и ионную силу раствора H_3PO_4 при условии полной диссоциации кислоты, полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см^3 воды, если плотность раствора $1,031 \text{ г}/\text{см}^3$.

Решение. Массу 282 см^3 воды можно принять равной 282 г, так как плотность воды ≈ 1 , тогда масса полученного раствора будет равна $18 + 282 = 300 \text{ г}$, следовательно, массовая доля H_3PO_4 $w(\%) = 18 \cdot 100/300 = 6 \%$.

Для вычисления молярной концентрации за исходную единицу объема примем 1 литр раствора. Масса 1 л раствора равна 1031 (находим путем умножения объема раствора на его плотность). Зная массовую долю раствора, можно вычислить массу H_3PO_4 , находящуюся в этом растворе:

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = m_{\text{р-ра}} \cdot w = 1031 \cdot 0,06 = 61,86 \text{ г} .$$

Молярную концентрацию легко вычислить делением числа граммов H_3PO_4 в 1 литре раствора на молярную массу кислоты:

$$C_m = 61,86/98 = 0,63 \text{ моль/л.}$$

Молярная масса эквивалента H_3PO_4 равна молярной массе кислоты/фактор эквивалентности, который для $\text{H}_3\text{PO}_4 = 3$. Следовательно, $\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 98/3 = 32,67$ г/моль или молярная концентрация эквивалента или нормальность раствора H_3PO_4 будет равна:

$$C_{\text{э.н.}} = 61,86/32,67 = 1,89 \text{ моль экв/л или } 1,89 \text{ н.}$$

Массу кислоты, приходящуюся на 1 кг (1000 г) воды (молярную концентрацию), находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 18 \text{ г } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ приходится на } 282 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \\ x \text{ г } \dots\dots\dots 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Откуда, $x = (18 \cdot 1000)/282 = 63,83$ г и $C_m = 63,83/98 = 0,65$ моль/кг (H_2O).

Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то:

$$T = 61,86/1000 = 0,06186 \text{ г/мл.}$$

Зная молярную концентрацию раствора можно определить его ионную силу I :

$$I = 0,5 \sum 0,63 \cdot [(3 \cdot 1^2) + (1 \cdot 3^2)] = 3,78 \text{ моль/л} \approx 3,8 \text{ моль/л,}$$

где 3 – количество ионов водорода, образовавшихся в процессе полной диссоциации H_3PO_4 , 1 – заряд иона водорода, 1 – количество ионов PO_4^{3-} , 3 – величина заряда иона PO_4^{3-} , 0,63 – молярная концентрация H_3PO_4 .

Расчеты в объемном анализе

Термином *объемный анализ* (или волюмометрия, объемный титриметрический анализ) обозначаются количественные методы аналитической химии, выполнение которых основано на следующем принципе. К измеренному объему исследуемого, или титруемого раствора, значение эквивалентной концентрации c_{eq} вещества в котором неизвестно и должно быть установлено, добавляют по каплям *титрант* – титрованный раствор, значение c_{eq} растворенного вещества в котором точно известно, при этом между веществом исследуемого раствора и веществом титранта протекает определенная реакция. Титрант добавляют до тех пор, пока реакция не закончится. Этот аналитический процесс называется *титрованием* (рис. 7.2). Зная использованный объем титранта, рассчитывают концентрацию (эквивалентную, а если нужно, то и молярную) растворенного вещества в исследуемом растворе.

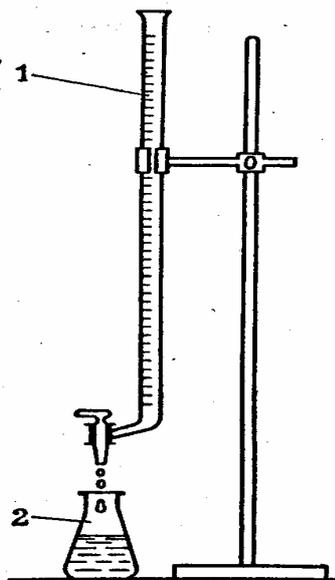


Рис. 7.2. Лабораторная установка для кислотно-основного титрования: 1 – бюретка для раствора с известной концентрацией кислоты или щелочи; 2 – стакан с титруемым раствором (с неизвестной концентрацией щелочи или кислоты)

Для объемного анализа важным является следующее положение:
равные объемы растворов одинаковой молярной концентрации эквивалента или нормальности содержат равные эквивалентные количества растворенных веществ.

Пример. В 25 мл 1 моль эквивалентов или 1 н. растворов NaOH и H_2SO_4 содержатся эквивалентные количества этих веществ, равные 0,025 моль NaOH и 0,025 моль H_2SO_4 . Смешивание равных объемов растворов с одинаковой нормальностью всегда приводит к появлению в смеси одинаковых эквивалентных количеств реагентов, т.е. количеств реагентов в таком отношении, которое определяется стехиометрическим уравнением данной реакции.

К титриметрическим методам относятся методы кислотно-основного, осадительного, комплексообразовательного и окислительно-восстановительного титрования. Наиболее широко применяется *кислотно-основное титрование* (метод нейтрализации), в котором при анализе раствора кислоты титрантом служит раствор щелочи (*ацидиметрия*) или при анализе раствора щелочи титрантом служит раствор кислоты (*алкалимет-*

рия). Точка эквивалентности (конечная точка титрования) устанавливается с помощью кислотно-основных индикаторов; для сильных кислот и оснований в точке эквивалентности образуется нейтральный раствор ($pH = 7$).

При расчетах по результатам кислотно-основного титрования исходят из того, что объемы исследуемого раствора $V_{(p)B}$ вещества В и титранта, содержащего вещество А, в точке эквивалентности обратно пропорциональны молярной концентрации эквивалентов или нормальностям этих растворов N :

$$\frac{V_{(p)B}}{V_{(p)A}} = \frac{N_A}{N_B} \quad \text{или} \quad V_{(p)B} N_B = V_{(p)A} N_A$$

Используя эти соотношения, находят нормальность раствора исследуемого вещества В. Массу вещества В, растворенного в заданном объеме исследуемого раствора $V_{(p)B}$, рассчитывают по уравнению:

$$m_B = M_{eqB} c_{eqB} V_{(p)B},$$

где M_{eqB} – эквивалентная масса вещества В, равная произведению молярной массы M_B на фактор эквивалентности этого вещества f_{eqB}

$$m_B = M_{eqB} c_{eqA} V_{(p)A} = M_B f_{eqB} c_{eqA} V_{(p)A}$$

Для расчета массы вещества В удобно применять соотношение, получаемое из двух предыдущих выражений.

Таким образом, по известной нормальности титранта (раствора вещества А) и использованному объему титранта находят массу растворенного вещества во взятом объеме исследуемого раствора.

Пример. На титрование 65 мл раствора серной кислоты пошло 16,25 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Требуется определить концентрацию и массу серной кислоты в растворе. Молярная концентрация эквивалента или нормальность исследуемого раствора серной кислоты составляет

$$N_{H_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} V_{(p)NaOH}}{V_{(p)H_2SO_4}} = \frac{0,1 \cdot 16,25 \text{ (мл)}}{65 \text{ (мл)}} = 0,025 \text{ н.}$$

или молярная концентрация эквивалента серной кислоты в исследуемом растворе будет равна $c_{eqH_2SO_4} = 0,025$ моль экв/л.

Масса серной кислоты во взятом на титрование объеме раствора равна:

$$\begin{aligned} m_{H_2SO_4} &= M_{H_2SO_4} f_{eqH_2SO_4} c_{eqNaOH} V_{(p)NaOH} = \\ &= 98,08 \text{ (г/моль)} \cdot 1/2 \cdot 0,1 \text{ (моль/л)} \cdot 16,25 \text{ (мл)} = 0,0797 \text{ г} \end{aligned}$$

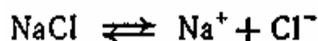
Таким образом, был исследован 0,025 н. раствор серной кислоты, в 65 мл которого содержалось 79,7 мг H_2SO_4 .

Электролитическая диссоциация растворов

Ионные реакции, как следует из их названия, протекают при участии ионов, причем такие ионы должны быть более или менее подвижными. Ионные реакции не могут протекать между связанными ионами, которые находятся в узлах кристаллической решетки ионных соединений. Как установил Аррениус, свободные, т.е. достаточно подвижные ионы, необходимые для проведения ионных реакций, появляются только в расплавах или в растворах вследствие *электролитической диссоциации*, расплавленных или растворенных веществ.

Электролитическая диссоциация – это распад веществ в расплаве или в растворе на свободные составляющие их ионы.

Пример. Хлорид натрия в результате электролитической диссоциации и в расплаве, и в растворе образует катионы натрия и хлорид-ионы:



Соединения с преимущественно ионными связями, такие, как соли, в твердом состоянии представляют собой кристаллы, в узлах кристаллической решетки которых находятся связанные между собой ионы. При нагревании ионных кристаллов (к которым относится и NaCl) энергия колебания ионов в узлах решетки возрастает до тех пор, пока не будут преодолены электростатические силы притяжения, обеспечивающие устойчивость ионной решетки. В результате кристаллическая решетка разрушается, вещество плавится (становится жидким), а высвобождающиеся ионы приобретают подвижность. Образующийся расплав проводит электрический ток, а свободные ионы могут участвовать в ионных реакциях.

Механизм процесса появления свободных ионов в растворе несколько иной, что обусловлено другой причиной разрыва связей в кристаллической решетке ионных соединений. Разрушение ионной решетки происходит под воздействием растворителя, например воды. Полярные молекулы воды настолько понижают силы электростатического притяжения между ионами в решетке, что ионы становятся свободными и переходят в раствор. Таким образом, процесс растворения в воде ионных веществ обязательно сопровождается распадом на составляющие их ионы. Получающиеся растворы также обладают электропроводимостью.

Теория электролитической диссоциации (называемая также *ионной теорией*) была создана в 1884–1887 гг. шведским химиком Аррениусом, получившим за ее разработку Нобелевскую премию. Эта классическая, теория позволила объяснять как электропроводимость расплавов и рас-

творов, так и протекание химических реакций между расплавленными или растворенными веществами. Помимо нее существует и теория Бренстеда – Лаури, которая существенно отличается от теории Аррениуса, о чем мы будем говорить далее.

Распад на ионы возможен также для многих ковалентных веществ, таких как HCl (газ) или HNO₃ (жидкость). Эти вещества при растворении в воде, хотя они и построены из ионов, электролитически диссоциируют с разрывом ковалентной связи (H—Cl или H—O):



Электролитическую диссоциацию веществ в растворе вызывает не только вода, но и неводные полярные растворители, такие как жидкий аммиак и жидкий диоксид серы. Однако именно для воды свойство ослаблять электростатическое притяжение между ионами в решетке выражено особенно ярко. (Мерой этого воздействия растворителя является его относительная диэлектрическая проницаемость, значение которой для воды весьма высоко.)

Свободные ионы, оказавшиеся в водном растворе вследствие электролитической диссоциации растворенного вещества, окружаются полярными молекулами воды: вокруг ионов в растворе появляется *гидратная* (а в случае других растворителей – *сольватная*) оболочка. Образование такой оболочки, основанной на электростатическом притяжении диполей воды к иону, называется *гидратацией* (по отношению к другим растворителям – *сольватацией*). Естественно, что вокруг положительных ионов молекулы воды ориентированы отрицательными концами диполей, а вокруг отрицательных ионов – положительными концами диполей (рис. 7.3).

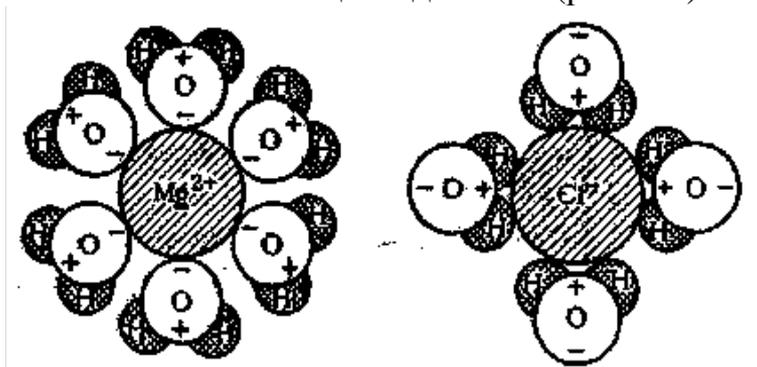


Рис. 7.3. Схематическое изображение гидратированных ионов – катиона магния Mg²⁺ и хлорид-иона Cl⁻

Катионы и анионы. Если через раствор (или расплав), содержащий достаточно подвижные ионы, протекает постоянный электрический ток (при погружении в раствор двух электродов), то ионы приобретают определенным образом направленное движение; в отсутствие тока ионы перемещаются хаотично (рис. 7.4). Вследствие электростатических сил притяжения ионы

перемещаются к тому электроду, который обладает противоположным им по знаку зарядом.

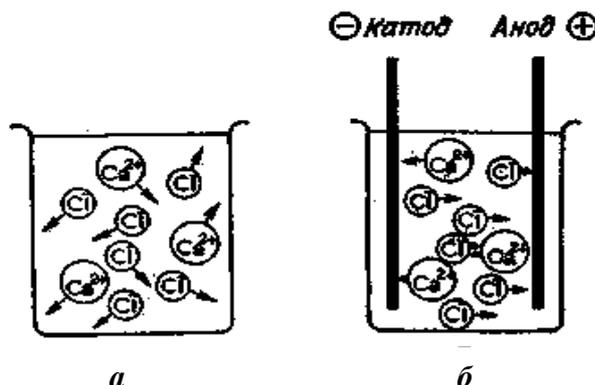


Рис. 7.4. Характер передвижения ионов в растворе: *a* – хаотический (до подведения постоянного тока); *б* – направленный (после подведения постоянного тока)

По названию электрода, к которому перемещаются ионы, строится название ионов. Положительно заряженные ионы движутся к катоду (электрод, связанный с отрицательным полюсом источника тока) и соответственно называются *катионами*. Отрицательно заряженные ионы движутся к аноду (электрод, связанный с положительным полюсом источника тока) и соответственно называются *анионами*.

Катионы несут положительный заряд и перемещаются к отрицательно заряженному катоду; анионы несут отрицательный заряд и перемещаются к положительно заряженному аноду.

К распространенным катионам относятся: ионы металлов (Na^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} и др.); ион водорода H^+ (точнее, H_3O^+), сложные ионы типа катиона аммония NH_4^+ .

К распространенным анионам относятся все кислотные остатки (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и др.), гидроксид-ион OH^- .

В формулах неорганических соединений формулу катионов указывают слева, а формулу анионов справа.

Примеры.

NaCl	– хлорид натрия
NH_4NO_3	– натрат аммония
H_2SO_4	– серная кислота
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	– гидроксид кальция

В водном растворе все ионы гидратированы некоторым числом молекул воды, например, $\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4^{2-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}^+ \cdot h\text{H}_2\text{O}$, или $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (h-1)\text{H}_2\text{O}$. Чтобы не усложнять запись уравнений реакций с участи-

ем ионов в растворе, обычно гидратная оболочка не указывается (кроме особо оговоренных случаев); записи Na^+ , SO_4^{2-} , H^+ (точнее, H_3O^+) отвечают формулам гидратированных ионов в водном растворе.

Электролиты и неэлектролиты. По способности веществ распаваться или не распаваться в расплаве или в растворе на катионы и анионы различают электролиты и неэлектролиты.

Электролиты – это вещества, которые подвергаются электролитической диссоциации, и вследствие чего их расплавы или растворы проводят электрический ток.

К электролитам принадлежат все соли, а также кислотные, основные и амфотерные гидроксиды.

Следует различать настоящие (истинные) и потенциальные электролиты.

Настоящие электролиты находятся в виде ионов уже в индивидуальном состоянии, т.е. до того, как они будут расплавлены или переведены в раствор. К настоящим электролитам относятся все типичные соли, например, NaNO_3 , K_2SO_4 и CaCl_2 , которые в твердом состоянии образуют ионную кристаллическую решетку.

Потенциальные электролиты в индивидуальном состоянии ионов не содержат, но образуют их при переходе вещества в раствор. К потенциальным электролитам относятся вещества, состоящие из молекул с сильно полярными ковалентными связями. В водном растворе такие ковалентные связи под влиянием полярных молекул растворителя разрываются либо у всех молекул, либо у некоторой их части.

Пример. При растворении газообразного хлороводорода в воде сильно полярные ковалентные связи $\text{H}-\text{Cl}$ разрываются и образуют катионы водорода H^+ (точнее, в гидратированной форме H_3O^+) и хлорид-ионы:



Водный раствор хлороводорода из-за наличия катионов H^+ имеет кислотную реакцию, поэтому этот раствор называется хлороводородной (соляной) кислотой.

Вещества, построенные из молекул с неполярными или слабо полярными ковалентными связями, в водном растворе не диссоциируют на ионы, а остаются в нем в виде гидратированных молекул. Их называют неэлектролитами.

Неэлектролиты – это вещества, которые не подвергаются электролитической диссоциации, и вследствие чего их расплавы или растворы не проводят электрический ток.

К неэлектролитам относится большая часть органических соединений, например диэтиловый эфир, бензол, глюкоза и крахмал (важнейшие исключения – органические кислоты и их соли, органические основания).

Между электрическими свойствами металлов (которые относят к проводникам 1-го рода) и расплавов или растворов электролитов (проводники 2-го рода) имеются существенные различия (табл. 7.3).

Уравнения электролитической диссоциации. Для составления уравнений ионных реакций, протекающих в растворе, необходимо уметь записывать уравнения их диссоциации.

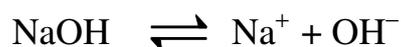
Для настоящих электролитов уравнение диссоциации отражает только факт перехода связанных ионов из узлов кристаллической решетки в свободные гидратированные ионы в растворе.

Т а б л и ц а 7.3

Электрические свойства металлов, расплавов
и растворов электролитов

Свойство	Для металлов	Для расплава или раствора электролита
Носители электрического заряда	Электроны	Ионы
Проводимость	Очень хорошая	Незначительная
Изменение проводимости при повышении температуры	Уменьшается	Увеличивается
Изменение вещества при протекании электрического тока	Нет	Разлагается

Пример. Гидроксид натрия диссоциирует в водном растворе в соответствии с уравнением:



Гидроксид натрия практически полностью диссоциирует на ионы, в водном растворе он находится исключительно в виде ионов Na^+ и OH^- .

Для потенциальных электролитов уравнение диссоциации отражает факт разрыва ковалентных связей в их молекулах. Если такой разрыв происходит полностью для всех растворенных молекул (которых, следовательно, в водном растворе нет), то уравнение диссоциации записывается аналогично уравнению диссоциации настоящих электролитов.

Пример. Растворенный хлороводород диссоциирует в соответствии со следующим уравнением:



Хлороводород диссоциирует на ионы практически полностью, так что в его водном растворе имеются только ионы $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ и Cl^- .

В уравнениях диссоциации следует учитывать состав электролитов и указывать стехиометрические коэффициенты перед формулами ионов.

Пример.



Эта запись означает, что одна формульная единица сульфата алюминия поставляет в водный раствор два катиона алюминия Al^{3+} и три сульфат-аниона SO_4^{2-} .

Сила электролитов

Степень диссоциации. Электролитическая диссоциация потенциальных электролитов представляет собой равновесный процесс. Электролит может диссоциировать на ионы почти полностью или частично, что зависит от вида электролита и от концентрации его в растворе, а также от температуры раствора.

Одной из количественных характеристик неполной электролитической диссоциации потенциальных электролитов является степень распада молекул электролита на ионы в водном растворе, или *степень диссоциации* α , равная:

$$\alpha = N_{\text{дисс.}} / N_o,$$

где $N_{\text{дисс.}}$ – число продиссоциированных молекул; N_o – общее число молекул. Степень диссоциации потенциального электролита – это частное от деления числа продиссоциированных молекул к общему числу молекул электролита, введенных в раствор.

Поскольку число молекул вещества в растворе пропорционально его количеству и молярной концентрации, то можно записать:

$$\alpha = n_{\text{дисс.}} / n_o = c_{\text{дисс.}} / c_o,$$

где $n_{\text{дисс.}}$ и $c_{\text{дисс.}}$ – соответственно количество и молярная концентрация растворенного вещества, подвергшегося электролитической диссоциации; n_o и c_o – количество и молярная концентрация вещества в растворе в момент его приготовления.

Для настоящих электролитов понятие о степени диссоциации в разбавленных растворах применяется условно, так как эти электролиты вообще не поставляют молекул в водный раствор. В старой химической литературе встречается утверждение, что степень диссоциации таких электролитов, как NaCl или K_2SO_4 , равна единице, поскольку NaCl и K_2SO_4 считали молекулами, на самом деле, эта величина приближается к единице.

Степень диссоциации потенциальных электролитов изменяется в пределах $0 < \alpha \leq 1$ (значение $\alpha = 0$ относится к неэлектролитам).

Например, в 0,1 М растворе степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH , при 25°C равна 0,013 (или 1,3 %), а степень диссоциации циановодорода $7 \cdot 10^{-5}$ (или 0,007 %).

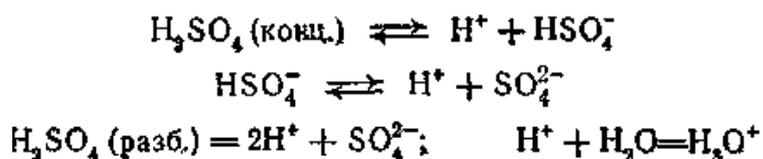
Степень диссоциации α обычно определяют по данным измерения электропроводности растворов, которая прямо пропорциональна концентрации свободно движущихся ионов. При этом получают не истинные, а кажущиеся (или эффективные) значения. Они всегда меньше истинных значений α , так как ионы при движении к электродам сталкиваются и частично уменьшают свою подвижность, особенно при высокой концентрации в растворе.

Пример. Истинное значение степени диссоциации HCl в разбавленном растворе равно 1, в 1 М растворе $\alpha = 0,78$ (78 %) при 18°C, однако в этом, растворе не содержится 22 % недиссоциированных молекул HCl .

Истинные значения степени диссоциации многих потенциальных электролитов могут быть рассчитаны из их значений констант диссоциации K_d .

Степень диссоциации возрастает при увеличении разбавления раствора.

Пример. Жидкая (чистая, или 100%-ная) серная кислота H_2SO_4 практически не содержит ионов. По мере разбавления ее водой все в большей степени увеличивается диссоциация ее молекул и в разбавленном растворе достигается полная диссоциация ($\alpha = 1$):



Практически это проявляется в том, как при разбавлении увеличивается реакционная способность серной кислоты по отношению к неблагородным металлам, например по усилению выделения газа при ее реакции с цинком.

Степень диссоциации возрастает при повышении температуры раствора.

Увеличение кинетической энергии растворенных частиц способствует распаду молекул на ионы, что приводит к возрастанию степени диссоциации при нагревании растворов. Поэтому, а также в связи с увеличением подвижности ионов, электропроводность растворов и расплавов электролитов, как правило, возрастает при повышении температуры.

Если необходимо сравнить степень диссоциации различных элек-

тролитов, то для этого следует брать их растворы с одинаковой молярностью и при одинаковой температуре.

Сильные и слабые электролиты. Сила потенциальных электролитов в водном растворе количественно определяется их степенью диссоциации при постоянной концентрации и температуре или по значениям констант диссоциации. Различают сильные и слабые электролиты.

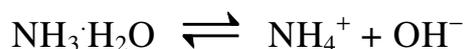
Потенциальные электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют полностью, называются *сильными электролитами*.

Примеры: HCl, HNO₃ и H₂SO₄. Истинные значения степени диссоциации этих электролитов в растворе равны 1, а кажущиеся значения α изменяются в пределах от 50 до 100 %.

К сильным электролитам традиционно относят также все настоящие электролиты типа NaOH, Ba(OH)₂, K₂SO₄ и Al(NO₃)₃. В разбавленном водном растворе они полностью распадаются на ионы; кажущиеся значения степени диссоциации этих электролитов находятся в пределах от 70 до 100 %.

Потенциальные электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют частично, называются *слабыми электролитами*.

Примеры: CH₃COOH, H₂CO₃, HCN и NH₃·H₂O. Значения степени диссоциации таких электролитов в растворе значительно меньше 1, или 100 %; так в 0,1 M растворе гидрата аммиака, где имеет место диссоциация



степень диссоциации α при 25°C равна 0,013 или 1,3 %.

Не следует ставить в зависимость одно от другого силу электролита и его растворимость. Утверждение, что чем выше растворимость электролита, тем он диссоциирует в большей степени – неверно! Между растворимостью вещества, т.е. его способностью в большей или меньшей мере растворяться в данном растворителе, и его силой как электролита нет прямой связи. Вещество может очень хорошо растворяться в воде и одновременно быть неэлектролитом, как, например, сахар. Вместе с тем мало растворимое в воде вещество может быть сильным электролитом, как например, гидроксид марганца (II). Растворимость этого вещества не превышает $3 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г H₂O, однако, все то его количество, которое растворилось в воде, подвергается полной электролитической диссоциации на катионы марганца (II) и гидроксид-ионы.

Активность электролита. Даже в растворах настоящих электролитов, построенных в индивидуальном состоянии из ионов, электропроводность никогда не соответствует полной диссоциации (кажущиеся значения $\alpha < 1$).

Это обусловлено тем, что при значительном количестве катионов и анионов в растворе возникает электростатическое притяжение между

ними и эффективная (т.е. экспериментально определяемая) концентрация этих ионов оказывается меньше, чем их истинная концентрация.

Таким образом, состав концентрированных растворов сильных электролитов следует характеризовать не аналитической концентрацией электролита, обусловленной методикой приготовления раствора, а так называемой действующей концентрацией, или *активностью* электролита.

Активность электролита связана с его аналитической концентрацией в растворе соотношением:

$$a = fc \quad \text{или} \quad f = a/c,$$

где f – коэффициент активности, равный частному от деления действующей концентрации на аналитическую концентрацию, он всегда меньше 1 ($f < 1$).

В химической литературе активность и концентрацию иногда выражают в одних единицах, например моль/л, и тогда коэффициент активности не имеет особой единицы, однако чаще коэффициент активности выражают в л/моль, а для активности не используют особую единицу.

Коэффициент активности электролита возрастает при разбавлении раствора (табл. 7.4), например:

Т а б л и ц а 7.4

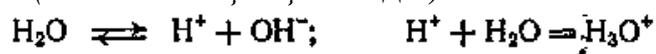
Активность электролитов

с, моль/л	Коэффициент активности растворов		
	NaCl	KOH	HNO ₃
1	0,65	0,76	0,73
0,1	0,76	0,80	0,79
0,01	0,92	0,90	0,91

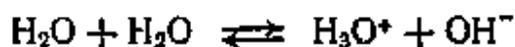
В очень разбавленных растворах значения активности и аналитической концентрации электролита достаточно близки. Поэтому для проведения не очень точных расчетов в первом приближении для разбавленных растворов можно использовать значения концентрации вместо значений активности

Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)

В чистой воде в незначительной степени протекает электролитическая диссоциация (*автодиссоциация* воды):



По Бренстеду такая реакция называется автопротолизом воды (см. далее):



Свободные ионы водорода H^+ не способны к существованию в водном растворе, они мгновенно гидратируются водой до катионов оксония H_3O^+ . Однако для простоты записи часто используется обозначение H^+ .

Пример. В 1 л чистой воды при $25^\circ C$ содержится $1 \cdot 10^{-7}$ моль катионов H^+ (H_3O^+) и $1 \cdot 10^{-7}$ моль анионов OH^- .

Между концентрациями ионов H^+ и OH^- как и в чистой воде, так и в разбавленных водных растворах имеется следующая взаимосвязь:

$$c_{H^+} c_{OH^-} = \text{const} = f(T)$$

При постоянной температуре произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и разбавленных водных растворах постоянно.

В приведенном выражении с учетом равновесного характера автодиссоциации (автопротолиза) воды обычно записывают равновесные молярные концентрации, обозначаемые формулой иона, заключенной в квадратные скобки:

$$[H^+][OH^-] = \text{const} = f(T)$$

Это произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^- , постоянное при заданной температуре, называется *ионным произведением воды* и обозначается K_b (или K_w):

$$K_b = [H^+][OH^-] = f(T)$$

При $25^\circ C$ $K_b = 1 \cdot 10^{-14}$ (моль/л) = $1 \cdot 10^{-14}$ (моль/л) = $1 \cdot 10^{-14}$ моль²/л². Точные значения ионного произведения воды при различных температурах составляют:

t, °C	0	18	25	30	50	60
$K_b \cdot 10^{14}$	0,1139	0,5702	1,008	1,469	5,474	9,614

В водных растворах электролитов молярные концентрации ионов H^+ и OH^- не обязательно равны $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л (как в чистой воде), однако их произведение при $25^\circ C$ всегда равно $1 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, если задано значение $[H^+]$, то легко определить и $[OH^-]$.

В кислых растворах преобладают ионы H^+ :

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В щелочных растворах преобладают ионы OH^- :

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

По предложению датского физико-химика Серенсена вместо значений $[H^+]$ используют значения *водородного показателя* pH.

Водородный показатель есть отрицательный десятичный логарифм числового значения молярной концентрации катионов водорода, выраженной в моль/л:

$$pH = -\lg [H] = -\lg [H_3O^+].$$

Таким образом, значение pH легко вычислить, если известна концентрация ионов H^+ (или H_3O^+).

Примеры. 1. В некотором кислом растворе значение $[H_3O^+]$ равно $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, следовательно:

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg (1 \cdot 10^{-5}) = 5.$$

2. В некотором щелочном растворе значение $[H^+]$ равно $5 \cdot 10^{-8}$, следовательно:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (5 \cdot 10^{-8}) = 7,3.$$

Если по значению pH необходимо найти значение $[H_3O^+]$, то используют выражение:

$$[H^+] = [H_3O^+] = 10^{-pH}.$$

Примеры. 1. В некотором растворе pH = 6,25, следовательно:

$$[H_3O^+] = 10^{-6,25} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

2. В некотором растворе pH = 8,44, следовательно:

$$[H^+] = 10^{-8,44} = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Аналогично используется понятие о гидроксильном показателе pOH:

$$pOH = -\lg [OH^-].$$

Поскольку $K_b = [H^+][OH^-] = \text{const}$ при $T = \text{const}$, то:

$$pH + pOH = -\lg K_b = f(T).$$

При 25°C $pH = 14 - pOH = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14$ или $pH = 14 - pOH$.

Величина pH используется как мера кислотности, нейтральности или основности водных растворов:

кислотная среда отвечает $pH < 7$,
нейтральная среда отвечает $pH = 7$,
щелочная среда отвечает $pH > 7$.

На практике для оценки pH разбавленных водных растворов, в которых $[H_3O^+] \leq 0,1$ моль/л или $[OH^-] \leq 0,1$ моль/л, используется шкала pH от 1 до 13 (при значениях $pH < 1$ значения $[H_3O^+] > 0,1$ моль/л, а при значениях $pH > 13$ значения $[OH^-] > 0,1$ моль/л).

Пример. Требуется определить тип водной среды, если $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg (2,5 \cdot 10^{-4}) = 10,4,$$

т.е. среда щелочная ($pH > 7$).

Значения pH растворов могут быть точно определены только электро-

химическим путем. Для менее точной оценки рН используют кислотно-основные *индикаторы* – вещества, которые резко изменяют свою окраску в определенной области рН (табл. 7.5).

Т а б л и ц а 7.5

Важнейшие кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал рН перехода Окраски	Изменение окраски
Ализариновый желтый	10,1–12,0	Желтая → красно-оранжевая
Тимолфталейн	9,3 – 10,5	Бесцветная → синяя
Фенолфталейн	8,2 – 10,0	Бесцветная → красная
Крезоловый красный	7,2–8,8	Желтая → пурпурная
Бромтимоловый синий	6,0 –7,6	Желтая → синяя
Лакмус	5,0 – 8,0	Красная → синяя
Метилловый красный	4,4–6,2	Красная → желтая
Метилловый оранжевый	3,0 – 4,4	Красная → желтая
Метилловый желтый	2,9–4,0	Красная → желтая
Тропеолин 00	1,3 – 3,0	Красная → желтая
Тимоловый синий 1-й переход	1,2–2,8	Красная → желтая
2-й переход	8,0 – 9,6	Желтая → синяя

Часто используются смеси индикаторов – *универсальные индикаторы*, которые способны многократно изменять окраску: определенному интервалу рН (иногда довольно узкому, до 0,2 единиц) отвечает характерная окраска, присущая одному из индикаторов в смеси.

Основания, кислоты и соли в теории электролитической диссоциации Аррениуса

Основания. Название «основания» первоначально было отнесено к веществам, которые в реакциях с кислотами образуют соли. К основаниям принадлежат гидроксиды многих металлов.

Примеры. NaOH – гидроксид натрия (едкий натр);
KOH – гидроксид калия (едкое кали);

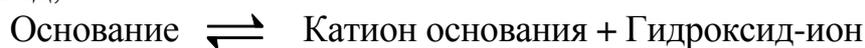
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гидроксид кальция (гашеная известь);

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидрат аммиака (нашатырный спирт).

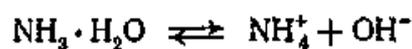
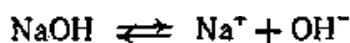
Водные растворы таких оснований, как NaOH , KOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, обладают сильнощелочными свойствами, поэтому эти вещества и некоторые другие называют *щелочами*.

С точки зрения теории электролитической диссоциации **основания – это вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием анионов одного вида – гидроксид-ионов OH^-** .

В общем виде уравнение электролитической диссоциации основания имеет вид;

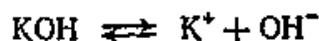


Примеры.



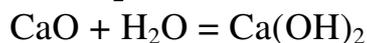
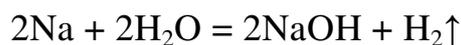
Гидроксиды металлов типа NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, представляющие собой ионные кристаллы, являются сильными электролитами, а гидрат аммиака (ковалентное соединение) – это слабое основание.

Некоторые из щелочей аналогично диссоциируют и при плавлении:

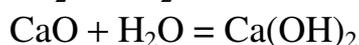


Большинство же основных гидроксидов разлагаются при нагревании на оксиды и воду еще до плавления.

Основания – гидроксиды металлов – могут быть получены при взаимодействии неблагородных металлов с водой или основных оксидов с водой.



Примеры.



Оксиды металлов, которые подобным путем образуют основания, раньше называли основными ангидридами.

Типичные свойства оснований по Аррениусу связаны с тем, что они поставляют в водный раствор гидроксидные анионы OH^- . На этом основано обнаружение щелочей с помощью индикаторов. Так, самый распространенный в лаборатории индикатор – лакмус окрашивается растворами щелочей в синий цвет, а фенолфталеин – в малиновый.

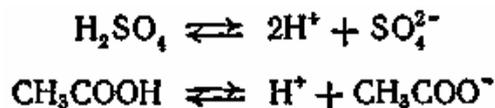
Кислоты. Кислоты исторически получили такое название из-за кислого вкуса водных растворов таких веществ, как хлороводород или уксусная кислота.

С точки зрения теории электролитической диссоциации **кислоты – это вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов одного вида – катионов водорода H^+ .**

В общем виде, уравнение электролитической диссоциации кислоты имеет вид:

Кислота \rightleftharpoons Катион водорода + Анион кислотного остатка

Примеры.



Таким образом, характеристической составной частью всех кислот является водород, способный диссоциировать в водном растворе .

Первое определение кислот как класса неорганических соединений было дано немецким химиком Либихом в 1839 г.; это определение справедливо и сегодня:

кислота – это водородсодержащее соединение, водород которого может быть замещен на металл с образованием соли.

Пример.



Следует различать *кислородсодержащие кислоты* типа H_2SO_4 и HNO_3 и *бескислородные кислоты* типа HCl и H_2S .

Все кислоты являются потенциальными электролитами в водном растворе. Действительно, кислоты в индивидуальном состоянии представляют собой молекулярные вещества. Под воздействием полярных молекул воды они отщепляют катионы водорода, которые мгновенно гидратируются водой и образуют катионы оксония H_3O^+ , так как простые катионы водорода H^+ , являющиеся по существу индивидуальными протонами p^+ , не способны к существованию в водном растворе.

Среди кислот есть как сильные электролиты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), так и слабые (H_2CO_3 , H_2S , CH_3COOH).

Примеры потенциальных электролитов – кислот.

Хлороводород HCl – газ при комнатной температуре. При растворении в воде и электролитической диссоциации образует кислый раствор, называемый хлороводородной кислотой (при массовой доле 36 % эту кислоту изначально называли соляной). В продаже обычно бывает 34 – 36 %-ная, концентрированная кислота.

Серная кислота, в безводном (100 %-ном) состоянии при комнатной температуре – вязкая жидкость, которая практически не содержит ионов и поэтому не проводит электрический ток. При растворении кислоты в большом количестве воды протекает полная электролитическая диссоциация. В продаже обычно встречается 92–94 %-ная, концентрированная кислота.

Кислородсодержащие кислоты могут быть получены взаимодействием кислотных оксидов с водой.

Примеры.



Ранее такие оксиды неметаллов называли кислотными ангидридами. Многим неметаллам, ввиду многообразия их степеней окисления, отвечает несколько кислородсодержащих кислот,

Пример.

Для хлора с степенями окисления +7, +5, +3 и +1 известны:

HClO_4 – хлорная кислота

HClO_2 – хлористая кислота

HClO_3 – хлорноватая кислота

HClO – хлорноватистая кислота

Металлы, которые проявляют несколько степеней окисления, также могут образовывать кислотные оксиды и кислоты.

Пример.

Марганец в степени окисления (+2) образует основной оксид MnO и основание $\text{Mn}(\text{OH})_2$, а в степени окисления (+7) – кислотный оксид Mn_2O_7 , который при взаимодействии с водой дает марганцовую кислоту:



Как правило, всем металлам в степенях окисления от (+5) до (+7) отвечают кислотные оксиды и кислоты.

Многоосновные кислоты, содержащие в молекулах по два или несколько атомов водорода, способных замещаться на атомы металла, обычно являются слабыми электролитами и диссоциируют ступенчато, причем каждая следующая стадия протекает в значительно меньшей степени, чем предыдущая.

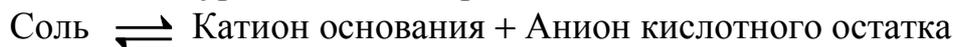
Примеры.



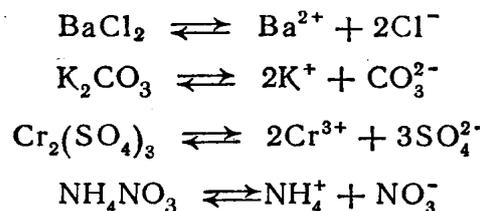
Типичные свойства кислот по Аррениусу связаны с тем, что они поставляют в водный раствор катионы водорода H^+ (H_3O^+). На этом основано обнаружение кислот с помощью индикаторов. Так, самый распространенный в лаборатории индикатор – лакмус окрашивается растворами кислот в красный цвет.

Соли. С точки зрения теории электролитической диссоциации соли – это вещества, которые в водном растворе диссоциируют с образованием катионов основания и анионов кислотного остатка.

В общем виде уравнение электролитической диссоциации имеет вид:



Примеры:

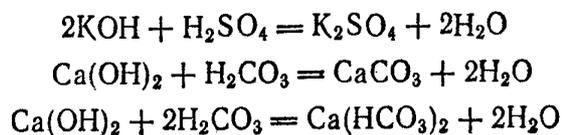


Все соли – настоящие электролиты. Реакции их диссоциации являются обратимыми.

Важнейший способ получения солей – взаимодействие оснований с кислотами (*реакция нейтрализации*):

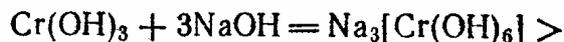
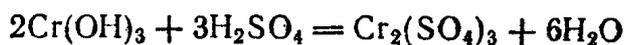
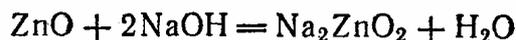
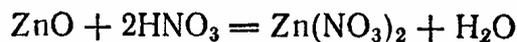
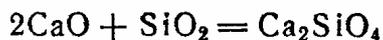
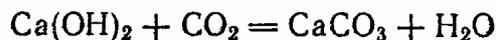
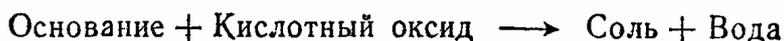
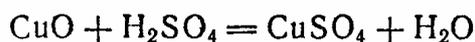


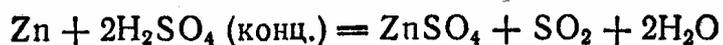
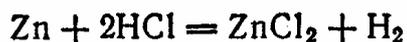
Примеры:



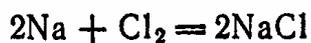
При смешивании водных растворов сильного основания и слабой кислоты, причем если кислота взята в избытке, образуются так называемые *кислые соли* (например, реакция гидроксида кальция со слабой угольной кислотой H_2CO_3 приводит к образованию кислой соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)

Другие типичные способы получения солей:





Металл + Неметалл \longrightarrow Соль бескислородной кислоты



Ионные реакции

Ионные реакции – это химические процессы, которые протекают в растворе или в расплаве между свободными ионами. Для ионных реакций характерно, что они протекают очень быстро (практически моментально), так как в реакционной системе вещества содержатся в виде ионов, способных реагировать между собой. В этом их отличие от реакций между молекулами, для осуществления которых необходимо обеспечить разрыв химических связей с последующим образованием новых связей. Поэтому молекулярные реакции протекают значительно медленнее, чем ионные.

Химические реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления элементов, называют *окислительно-восстановительными реакциями*. Реакции, которые протекают при сохранении степеней окисления элементов, называются *обменными*. В настоящем разделе рассматриваются обменные реакции, идущие при участии ионов.

Степень протекания обменных реакций с участием ионов в водном растворе зависит от того, в какой мере среди продуктов оказываются слабые электролиты, газы или малорастворимые вещества, выпадающие в осадок.

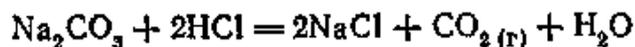
В 1803 г. французский химик Бертолле сформулировал правило (*правило Бертолле*), согласно которому обменные ионные реакции протекают практически до конца, если продуктами реакции являются газы, осадки или неэлектролиты.

Уравнения ионных реакций. Реакции с участием электролитов (настоящих и потенциально сильных) записываются в виде системы двух уравнений – молекулярного и ионного. Для составления ионных уравнений необходимо знать уравнения электролитической диссоциации реагентов и продуктов.

Как и в молекулярных уравнениях, в ионных уравнениях слева записывают формулы реагентов, а справа – формулы продуктов, указанные в виде отдельных ионов. Формулы слабых потенциальных электролитов, в том числе и воды, а также газообразных и твердых веществ (уходящих из водного раствора в виде газа или осадка) оставляют в молекулярном виде.

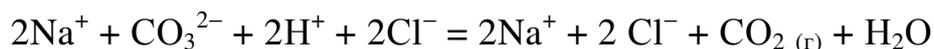
Пример. В обменной реакции в водном растворе, описываемой мо-

лекулярным уравнением



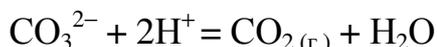
участвуют Na_2CO_3 (соль), HCl (кислота) и NaCl (соль) – сильные электролиты, H_2O – слабый электролит и CO_2 – газ, уходящий из сферы реакции.

Формулы всех сильных электролитов можно записать в виде сумм составляющих их ионов, тогда химическое уравнение принимает вид:



Такая запись представляет собой *полное ионное уравнение* реакции.

Очевидно, что ионы Na^+ и Cl^- не принимают непосредственного участия в реакции (число этих ионов одинаково слева и справа в уравнении), поэтому часто их формулы просто опускают и составляют *сокращенное ионное уравнение реакции*:



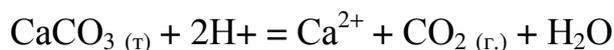
Сокращенные ионные уравнения выражают химическую сущность протекающих реакций между ионами (в данном примере – между карбонат-ионами и катионами водорода). Совокупная запись молекулярного и сокращенного ионного уравнения реакции наглядно отображает химизм реакции, Однако отдельно записанные сокращенные ионные уравнения отображают не одну реакцию, а множество подобных реакций.

Так, указанное выше сокращенное ионное уравнение реакции между Na_2CO_3 и HCl означает, что так реагируют между собой не только карбонат натрия и хлороводородная кислота, но и любой другой хорошо растворимый (т.е. находящийся в водном растворе) карбонат и любая другая сильная кислота.

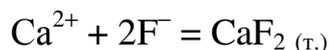
Примеры:



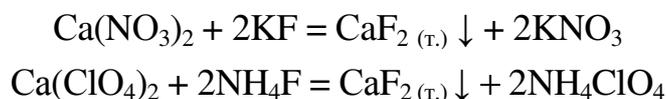
Для карбонатов, мало растворимых в воде (как CaCO_3) ионное уравнение реакции будет иным.



Аналогично записываются ионные реакции с образованием осадков.



Ионное уравнение этой реакции относится не только к конкретным реагентам (хлориду кальция и фториду натрия), но и ко всем тем хорошо растворимым солям кальция и фторидам, которые в результате обменной реакции образуют нерастворимый фторид кальция:



Реакции нейтрализации

В соответствии с теорией электролитической диссоциации **реакция нейтрализации** – это **взаимодействие катионов водорода и гидроксид-ионов с образованием молекул воды.**

В общем виде ионное уравнение реакции нейтрализации записывается так:

Катион водорода + Гидроксид-ион \rightarrow Вода (*реакция идет до конца!*)



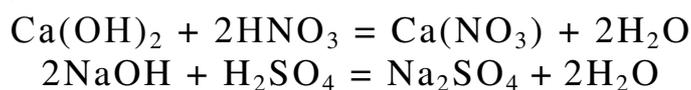
С учетом, что катионы водорода находятся в водном растворе в виде ионов H_3O^+ , уравнение реакции нейтрализации записывается в общем виде так:

Катион оксония + Гидроксид-ион \rightarrow Вода



Реакции нейтрализации являются одновременно и реакциями солеобразования. В результате взаимодействия сильных оснований с сильными кислотами в водном растворе среда становится нейтральной ($\text{pH} = 7$).

Примеры.



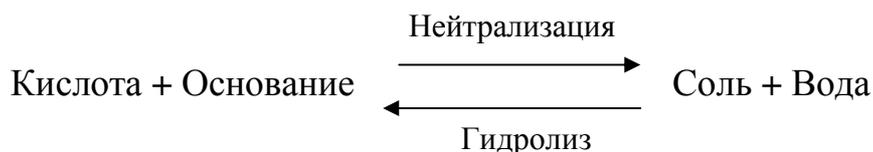
Объяснение реакции нейтрализации в рамках более современной протонной теории Бренстеда дано далее.

Гидролиз

Растворы солей, образованных катионами слабых оснований или анионами слабых кислот, показывают либо кислую реакцию ($\text{pH} < 7$), либо щелочную ($\text{pH} > 7$). В рамках ионной теории Аррениуса это объясняется протеканием реакций гидролиза. В общем случае гидролиз определяется как взаимодействие соли с водой:

Соль + Вода \rightarrow Кислота + Основание

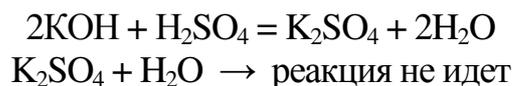
Гидролиз – это реакция, обратная реакции нейтрализации.



Возможность и характер протекания гидролиза определяется природой соли, т.е. природой кислоты и основания, из которых образована соль.

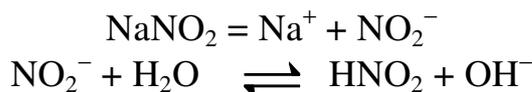
1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, их водные растворы нейтральны.

Пример.



2. Водные растворы солей, образованных анионами слабых кислот и катионами сильных оснований, имеют щелочную реакцию.

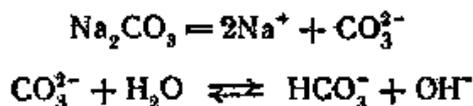
Пример. Нитрит натрия NaNO_2 – соль сильного основания NaOH и слабой кислоты HNO_2 – диссоциирует в водном растворе на катионы натрия и нитрит-ионы, а на последующей стадии нитрит-ионы обратимо реагируют с водой:



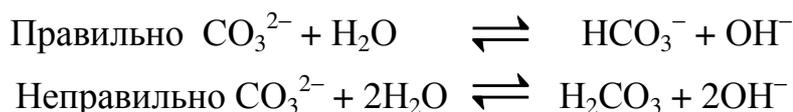
В этом случае говорят о гидролизе соли *по аниону*. В результате гидролиза реакция раствора нитрита натрия щелочная ($\text{pH} > 7$).

Если соль образована анионами многоосновной слабой кислоты, то продуктом реакции гидролиза будет гидроанион – анион кислотного остатка, содержащий водород.

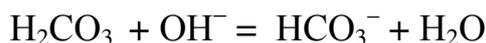
Пример. Гидролиз карбоната натрия описывается следующими двумя стадиями:



В этом случае также говорят о гидролизе соли *по аниону*. Следует обратить внимание на распространенную ошибку при составлении уравнения реакций гидролиза. Нельзя в уравнении гидролиза использовать более, чем одну молекулу воды – это – неправильно! Сравните:



Последняя запись неверна потому, что накопление в растворе гидроксид-ионов OH^- обязательно приведет к обратной реакции – частичной нейтрализации угольной кислоты:

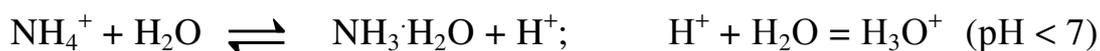


Поэтому действительным продуктом гидролиза растворимых карбонатов (Na_2CO_3 , K_2CO_3) является гидрокарбонат-ион HCO_3^- , а не угольная кислота. Правильность этого утверждения доказывает отсутствие выделения диоксида углерода из растворов карбонатов. Если бы гидролиз протекал до образования больших количеств угольной кислоты, то вследствие ее неустойчивости при большой концентрации в растворе обязательно наблюдалось бы выделение газа:



3. Водные растворы **солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот**, имеют кислую реакцию.

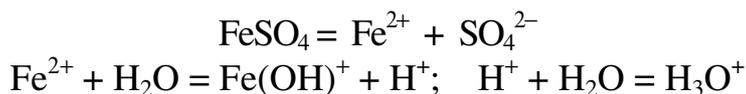
Пример. Нитрат аммония NH_4NO_3 – соль слабого основания (гидрата аммиака) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сильной азотной кислоты HNO_3 – диссоциирует в водном растворе на катионы аммония и нитрат-ионы, на последующей стадии катионы аммония обратимо реагируют с водой:



В этом случае говорят о гидролизе соли *по катиону*. В результате гидролиза раствор нитрата аммония показывает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Если соль образована катионами многоосновных оснований, то продуктом гидролиза будет гидроксокаation основания.

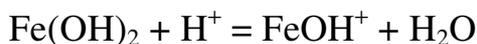
Пример. Гидролиз сульфата железа (II) протекает по следующим двум стадиям:



Здесь *гидролиз по катиону*. Распространенной ошибкой при составлении уравнений гидролиза таких солей является использование более, чем одной молекулы воды. Сравните:



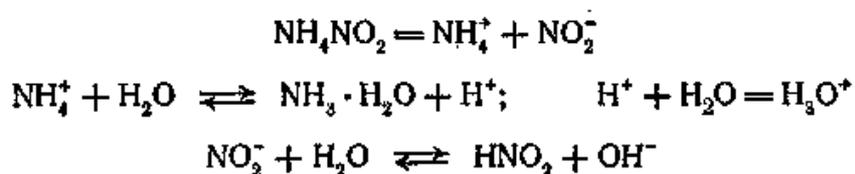
Последняя запись неверна потому, что накопление в растворе катионов H^+ (H_3O^+) обязательно приведет к обратной реакции – частичной нейтрализации гидроксида железа (II):



Поэтому действительным продуктом гидролиза растворимых солей железа (II) типа FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и FeSO_4 является катион гидроксожелеза(II), а не гидроксид железа (II). Правильность этого утверждения доказывает отсутствие осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в растворах солей железа (II). Если бы гидролиз протекал до образования больших количеств гидроксида железа (II), то вследствие его малой растворимости ($\approx 5 \cdot 10^{-5}$ г в 100 г H_2O) обязательно наблюдалось бы выпадение осадка.

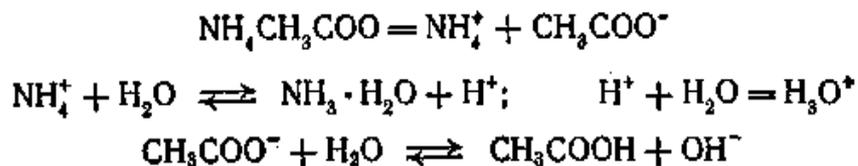
4. Для хорошо растворимых солей, образованных анионами слабой кислоты и катионами слабого основания, реакция растворов зависит от степени протекания обратимых стадий взаимодействия с водой.

Примеры. 1. Гидролиз нитрита аммония протекает по следующим стадиям:



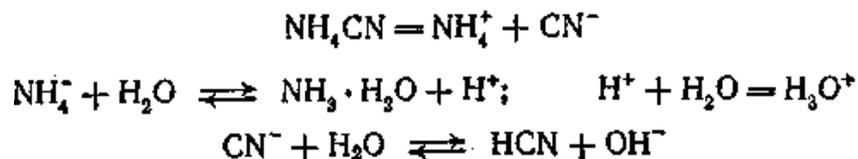
Известно, что гидролиз катионов аммония протекает полнее, следовательно, больше образуется катионов H^+ (по сравнению с анионами OH^-), поэтому раствор будет слабокислотным ($\text{pH} < 7$).

2. Гидролиз ацетата аммония протекает по следующим стадиям:



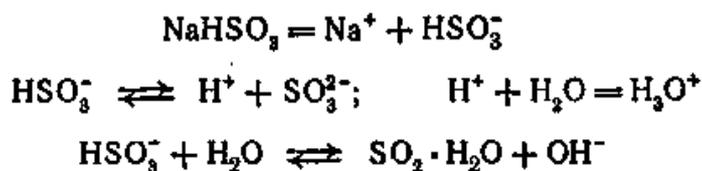
Степень протекания обеих обратимых реакций одинаковая, поэтому раствор ацетата аммония нейтральный ($\text{pH} \approx 7$).

3. Раствор цианида аммония имеет сильнощелочную реакцию ($\text{pH} > 7$) вследствие большей степени протекания второй из обратимых реакций гидролиза:

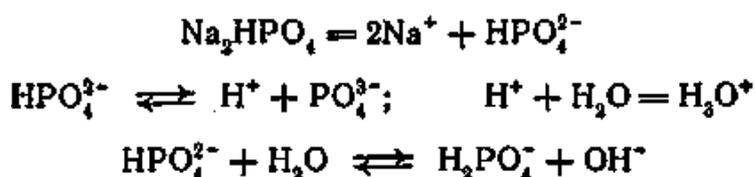


В водных растворах кислых солей протекают одновременно, но в разной степени две обратимые реакции – диссоциация гидроаниона и его гидролиз, что и определяет реакцию раствора.

Примеры. Водный раствор гидросульфита натрия NaHSO_3 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$):



2. Водный раствор гидроортофосфата натрия Na_2HPO_4 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$):



Поэтому название «кислые соли» не должно вводить в заблуждение, что реакция растворов таких солей всегда кислая.

Обратимая реакция гидролиза соли протекает тем полнее, чем более слабыми являются образующие соль кислота или (и) основание. Так, из основания и кислоты, образующих цианид аммония NH_4CN , более слабым электролитом является циановодород, чем гидрат аммиака. Поскольку реакция раствора обеспечивается относительно более сильным электролитом, то раствор цианида аммония должен быть щелочным.

Т а б л и ц а 7.6

Реакция водных растворов солей

Образующие соль		Реакция	pH
кислота	основание		
Сильная	Сильное	Нейтральная	7
Сильная	Слабое	Кислая	<7
Слабая	Сильное	Щелочная	>7
Слабая	Слабое		
Сильнее основания		Кислая	<7
	Сильнее кислоты	Щелочная	>7
Одинаково слабые		Практически нейтральная	7

Обобщая все высказанное, можно утверждать, что если соль образована более сильной кислотой (по сравнению с силой основания), то раствор соли будет кислым;

если соль образована более сильным основанием (по сравнению с силой кислоты), то раствор соли будет щелочным.

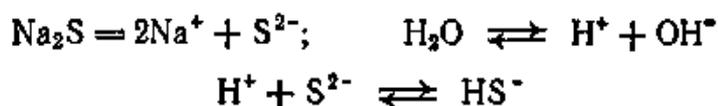
Таким образом, сила кислот и оснований, образующих соль, должна рассматриваться во взаимосвязи (табл. 7.6).

В рамках ионной теории Аррениуса механизм протекания гидролиза можно объяснить следующим образом. Вода подвергается, хотя и в очень незначительной степени, автодиссоциации :

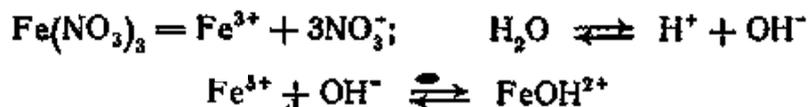


Если в воду (при растворении солей и их полной диссоциации) вводятся анионы, которые могут образовать с катионами водорода малодиссоциирующие молекулы или ионы, то некоторое количество ионов H^+ оказывается связанным, а равное количество ионов OH^- остается свободным, обуславливая щелочную реакцию раствора (см. ниже первый пример). Наоборот, если катионы соли связывают некоторое количество ионов OH^- , то равное количество ионов H^+ остается свободным, обуславливая кислую среду раствора этой соли (см. ниже второй пример).

Примеры. 1. Раствор сульфида натрия имеет щелочную среду, так как



2. Раствор нитрата железа имеет кислую реакцию, так как



Более современное объяснение механизма гидролиза солей дается в рамках протонной теории Бренстеда.

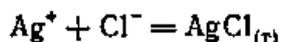
Реакции осаждения

Электролиты (кислоты, основания, соли) обладают различной растворимостью в воде. При смешивании растворов двух хорошо растворимых электролитов возможно образование малорастворимых веществ, выпадающих из раствора в виде осадка.

Реакции осаждения – ионные реакции, протекающие с образованием малорастворимых веществ.

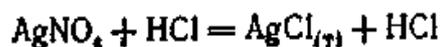
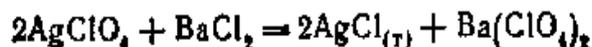
Чем ниже растворимость образующегося вещества, тем меньше свободных ионов этого вещества остается в растворе, а значит, в большей степени реакция приближается к необратимой реакции.

Пример.

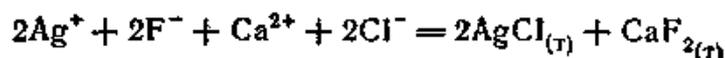
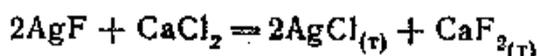


Растворимость хлорида серебра (I) составляет всего $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, после смешивания, например 0,01M растворов нитрата серебра (I) и хлорида натрия, в конечном растворе остаточная концентрация ионов Ag^+ и Cl^- чрезвычайно низкая, поскольку основное количество этих ионов переходит в осадок AgCl .

Хлорид серебра (I) AgCl можно получить также из других хорошо растворимых реагентов:



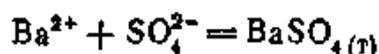
При выборе реагентов следует учитывать, что и второй продукт реакции может оказаться нерастворимым, как, например:



(полное ионное уравнение этой реакции сокращению не поддается).

В аналитической химии образование осадка AgCl часто используется для обнаружения как катионов серебра (I), так и хлорид-ионов. При анализе раствора на присутствие катионов Ag^+ к нему добавляют несколько капель разбавленного раствора HCl или NaCl ; если раствор испытывают на присутствие ионов Cl^- , то к нему добавляют несколько капель разбавленного раствора AgNO_3 .

Другой, очень распространенной качественной реакцией в аналитической химии является образование практически нерастворимого сульфата бария BaSO_4 (его растворимость в воде также мала, как и растворимость AgCl), Сокращенное ионное уравнение этой реакции таково:



Ее можно использовать для обнаружения в растворе, как катионов бария, так и сульфат ионов.

Подбор реагентов для реакций осаждения очень удобно проводить с помощью данных табл. 7.7, в которой в качественной форме представлена растворимость основных неорганических веществ.

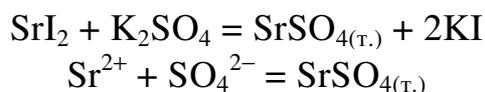
Т а б л и ц а 7.7

Растворимость неорганических веществ в воде при комнатной температуре

Ионы	Br ⁻	CH ₃ COO ⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
Ag ⁺	н	м	н?	н	н	р	н	р	—	н	н	м
Al ³⁺	р	+	р	—	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba ²⁺	р	р	р	н	р	р	р	р	р	н	р	н
Ca ²⁺	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	м
Cd ²⁺	р	р	м	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Co ²⁺	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr ³⁺	р	+	н	—	р	м	н	р	н	н	н*	р
Cu ²⁺	р	р	н	н*	р	р	—	р	н	н	н	р
Fe ²⁺	р	р	н	н	р	м	р	р	н	н	н	р
Fe ³⁺	р	—	н	—	р	н	—	р	н	н	+	р
H ⁺	р	∞	∞	м	р	р	р	∞	∞	р	м	∞
Hg ²⁺	м	р	р	—	р	+	н	+	—	н	н	+
K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li ⁺	р	р	р	р	р	н	р	р	р	н	р	р
Mg ²⁺	р	р	р	м	р	р	р	р	н	н	н	р
Mn ²⁺	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni ²⁺	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb ²⁺	м	р	н	н*	м	р	м	р	н	н	н	н
Sn ²⁺	+	+	—	—	+	р	м	+	н	н	н	+
Sr ²⁺	р	р	р	н*	р	н	р	р	м	н	н	н
Zn ²⁺	р	р	н	н*	р	м	р	р	н	н	н	р

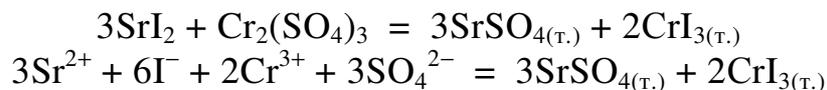
Обозначения: р – хорошо растворимый (>0,1 моль/л); м – мало-растворимый (0,1—0,01 моль/л); н – практически нерастворимый (<0,001 моль/л); ∞ – неограниченно растворимый; «+» – полностью реагирует с водой; * – осадок из раствора не образуется; «—» – вещество не существует; ? – данные по растворимости отсутствуют.

Пример. Требуется получить осадок практически нерастворимого сульфата стронция SrSO₄. Вначале подбирают исходную растворимую соль стронция, например иодид стронция SrI₂. Затем подбирают растворимый сульфат металла с тем расчетом, чтобы его иодид был растворимым в воде; такой солью может служить сульфат калия K₂SO₄. Проводят реакцию, сливая разбавленные растворы выбранных реагентов.



Вместо K₂SO₄ можно взять и другие сульфаты, такие как Na₂SO₄ и MgSO₄, но нельзя использовать сульфат хрома (III), так как иодид

хрома (III) нерастворим в воде и при проведении реакции в осадке окажутся сразу оба продукта:

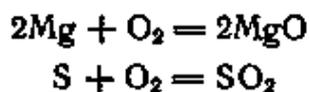


Окислительно-восстановительные реакции. Основные понятия и определения

После открытия элемента «кислород», ученым, в первую очередь французскому химику Лавуазье, удалось выяснить, что горение есть реакция соединения с кислородом. В соответствии с латинским наименованием кислорода (оксигениум) реакции соединения с кислородом были названы *окислением*.

Окисление есть реакция присоединения атома кислорода к атомам других элементов.

Примеры:



При окислении простых веществ большинства химических элементов образуются оксиды. *Оксиды* – это бинарные соединения элементов с кислородом.

Примеры оксидов:

MgO – оксид магния	H ₂ O – вода (оксид водорода)
FeO – оксид железа (II)	SO ₂ – диоксид серы, оксид серы (II)
Fe ₂ O ₃ – оксид железа (III)	SO ₃ – триоксид серы, оксид серы (III)
Al ₂ O ₃ – оксид алюминия	N ₂ O ₅ – пентаоксид диазота, оксид азота (V)

Лишь один химический элемент – фтор, соединяясь с кислородом, образует не оксид, а фторид OF₂ – дифторид кислорода, что следует из знака степеней окисления; O⁺² F₂⁻¹ – дифторид кислорода, а не оксид дифтора. В оксидах кислород всегда имеет отрицательную степень окисления –2.

Кроме самого кислорода (в виде атомов O, молекул O₂ и O₃) издавна известно окислительное действие многих кислородсодержащих сложных веществ, которые легко отщепляют кислород при нагревании. Такие соединения называются *окислителями*.

Примеры окислителей:

H ₂ O ₂ – пероксид водорода	KClO ₃ – хлорат калия
HgO – оксид ртути	KMnO ₄ – перманганат калия

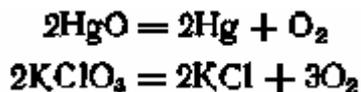
Обратный процесс полного или частичного отщепления кислорода от химических соединений называется *восстановлением*. При восстановлении оксида элемент, соединенный с кислородом, меняет свое состояние – образует простое вещество, т.е. «восстанавливается».

Восстановление – это отщепление атомов кислорода от молекул

оксидов или других сложных веществ.

Из этого следует, что **восстановление – процесс, обратный окислению.**

Примеры.



Реакции разложения веществ с отщеплением кислорода протекают обычно при нагревании.

Для проведения реакций восстановления в большинстве случаев к **окислителю** необходимо добавлять другое вещество – **восстановитель**, которое в данной реакции присоединяет кислород или увеличивает свое содержание кислорода, т.е. **окисляется**.

Примеры восстановителей:

C – углерод

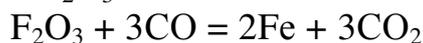
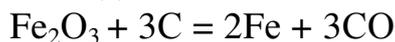
CO – монооксид углерода, оксид углерода (II)

H₂ – водород

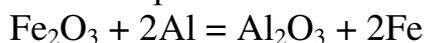
Al – алюминий

При участии восстановителей протекают, например, следующие технологические процессы:

а) получение железа в доменной печи



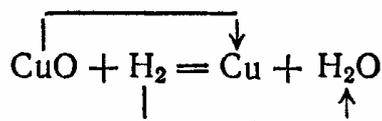
б) алюмотермическая сварка



Такие реакции осуществляются только при высоких температурах.

Реакции окисления и восстановления всегда протекают как единый процесс, называемый *окислительно-восстановительной* реакцией; при этом окислитель восстанавливается, а восстановитель – окисляется.

В следующей окислительно-восстановительной реакции



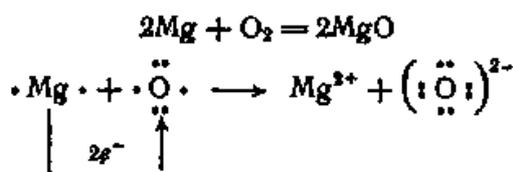
окислитель CuO восстанавливается до Cu, а восстановитель H₂ окисляется до H₂O.

Следует отметить, что окислительно-восстановительные свойства веществ связаны с положением элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева. Простые вещества – неметаллы (F₂, Cl₂, O₂) обладают большими окислительными свойствами, а простые вещества – металлы (Na, Al, Zn) имеют высокие восстановительные свойства. В пределах каждой группы Периодической системы элемент с большим порядковым номером (в свободном виде и в соединениях) будет проявлять и более высокие восстановительные свойства, а элемент с меньшим порядко-

вым номером – более высокие окислительные свойства. Так, Cl_2 более сильный окислитель и более слабый восстановитель, чем I_2 , а KNO_2 – более сильный окислитель и более слабый восстановитель, чем H_3AsO_3 . Соединения, содержащие атомы элементов в низкой степени окисления, будут восстановителями, например, NH_3 – восстановитель за счет азота (-3), H_2S – за счет серы (-2), KI – за счет иода (-I). Наоборот, соединения, включающие атомы элементов в высокой степени окисления, будут окислителями, так HNO_3 – окислитель за счет азота (+5), KMnO_4 – за счет марганца (+7), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – за счет хрома (+6).

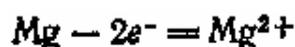
Окисление – восстановление как перенос электронов. В соответствии с теорией электронного строения атома окисление и восстановление легко интерпретируются как процессы отдачи и приема электронов. В окислительно-восстановительных реакциях электроны не уходят из сферы реакции, а переносятся от восстановителя к окислителю. Если одни атомы теряют электроны, то другие атомы их приобретают в ходе протекания окислительно-восстановительных реакций.

Пример. При окислении магния молекулярным кислородом каждый атом магния передает два валентных электрона атому кислорода:

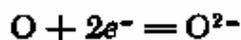


Процесс передачи электронов можно изобразить в виде уравнений двух полуреакций:

полуреакции окисления (отдача электронов)



полуреакции восстановления (прием электронов)



В рамках теории строения атома понятия окисления и восстановления определяются так:

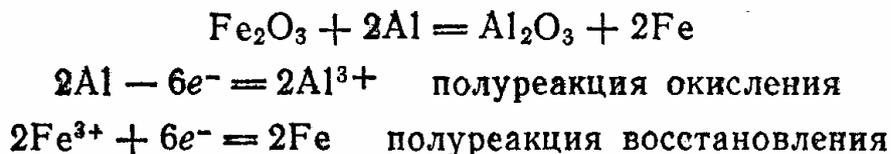
окисление – это процесс отдачи электронов, восстановление – это процесс приема электронов.

Легко запомнить: элемент отдает (электроны) – окисляется – является восстановителем.

Данные определения понятий окисления и восстановления никак не связаны только с непосредственным участием кислорода, и, следовательно, универсальны. В окислительно-восстановительных реакциях кислород может оставаться в одном и том же состоянии, а в процессе переноса

электронов участвуют атомы других элементов.

Пример. Реакция окисления алюминия с помощью оксида железа (III) протекает так:



В этой реакции осуществляется перенос электронов от атомов алюминия, которые окисляются, к катионам железа (III), которые восстанавливаются. Кислород же до и после реакции находится в одном и том же состоянии – в виде оксид – ионов O^{2-} .

Общие определения понятий окислитель и восстановитель следует сформулировать так:

окислитель – это вещество, которое принимает электроны и при этом восстанавливается;

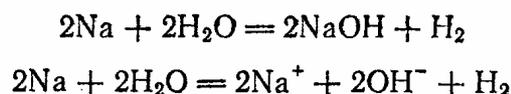
восстановитель – это вещество, которое отдает электроны и при этом окисляется.

К приему электронов, кроме нейтральных атомов кислорода (например, в приведенной выше реакции кислорода с магнием), склонны атомы многих элементов, которым не хватает лишь небольшого числа электронов до образования устойчивого внешнего электронного слоя (*электронный октет*). Так, атомам галогенов (элементов VIIA группы) не хватает всего одного электрона ($ns^2np^5 \rightarrow ns^2np^6$), поэтому галогены в свободном виде F_2 , Cl_2 , Br_2 и, в меньшей мере, I_2 являются окислителями.

К отдаче электронов склонны атомы элементов, у которых во внешнем электронном слое содержится малое число электронов; при отдаче этих электронов внутренний устойчивый электронный слой становится внешним. Так, атомам элементов IA группы требуется отдать всего один электрон [$(n-1)s^2(n-1)p^6s^1 \rightarrow (n-1)s^2(n-1)^6$], поэтому все щелочные металлы Li, Na, K, Rb и Cs являются восстановителями.

Из определений окислителя и восстановителя следует, что они могут участвовать в окислительно-восстановительной реакции в виде атомов, молекул, простых и сложных ионов.

Пример. В реакции



простое вещество натрий Na – восстановитель, в котором каждый атом натрия окисляется и переходит в простой ион Na^+ , а сложное вещество вода H_2O – окислитель, в котором один атом водорода в степени окисления (+1) каждой молекулы воды переходит в нейтральное состояние и обра-

зует простое вещество H_2 .

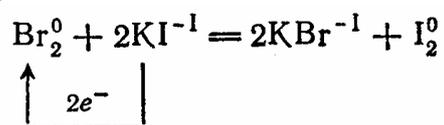
Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточных состояниях, например, в средней из трех возможных степеней окисления, в окислительно-восстановительных реакциях могут быть и окислителями, и восстановителями.

Пример. Для серы характерны степени окисления (0), (+4) и (+6), следовательно, соединения серы (IV) могут выполнять роль окислителя и восстановителя в следующих переходах:

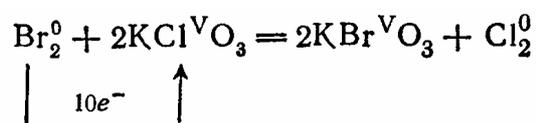


Будут ли вещества с промежуточными степенями окисления элементов окислителями или восстановителями, можно установить только по уравнению конкретной реакции, т.е. зная второй реагент и образующиеся продукты.

Пример. В реакции



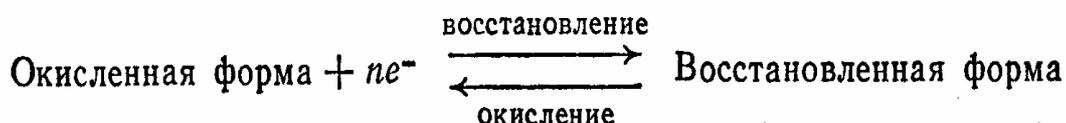
Br_2 является окислителем (его нейтральные атомы Br^0 приобретают электроны и восстанавливаются до состояния Br^{-1}), а KI – восстановителем (атомы I^{-1} отдают электроны и окисляются до нейтральных атомов I^0). В то же время в другой реакции



Br_2 является восстановителем (его нейтральные атомы Br^0 отдают электроны и окисляются до состояния Br^{+5}), а KClO_3 – окислителем (атомы Cl^{V} принимают электроны и восстанавливаются до нейтральных атомов Cl^0).

Таким образом, окислитель – это акцептор электронов, а восстановитель – это донор электронов.

В окислительно-восстановительной реакции каждому реагенту (окислителю и восстановителю) соответствует свой продукт реакции. Реагент и продукт образуют *окислительно-восстановительную пару*, в которой любая из форм (окисленная, восстановленная) может быть и реагентом, и продуктом:



Пример. В реакции

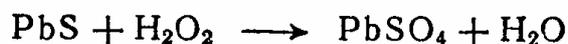


имеются две окислительно-восстановительные пары: Br_2/Br^- и I_2/I^- , в которых Br_2 и I_2 являются окисленными, а Br^- и I^- – восстановленными формами. Различные окислительно-восстановительные пары представлены в табл. 7.8 (см. ниже).

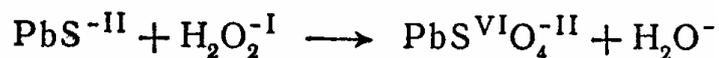
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений реакций окисления – восстановления, протекающих между заданными реагентами (окислителем и восстановителем) с образованием заданных продуктов (восстановленной формы окислителя и окисленной формы восстановителя), необходимо провести подбор коэффициентов. Для подбора коэффициентов используются два метода: *метод электронного баланса* и *метод электронно-ионного баланса*. Эти методы основаны на правилах сохранения числа атомов каждого элемента в реакции и сохранения заряда. Из правила сохранения заряда следует, что **число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.**

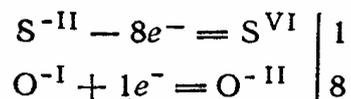
Метод электронного баланса заключается в следующем. Записывают схему реакции (реагенты \rightarrow продукты), например



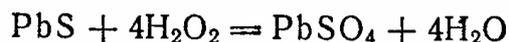
Находят атомы, изменяющие степень окисления при протекании реакции



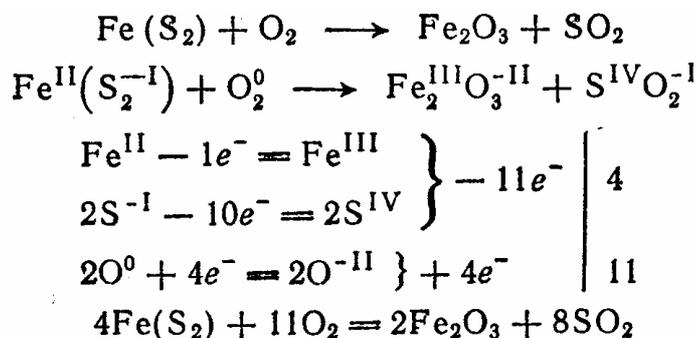
Составляют уравнения полуреакций окисления и восстановления для этих атомов и подбирают множители для уравнивания числа отданных и принятых электронов



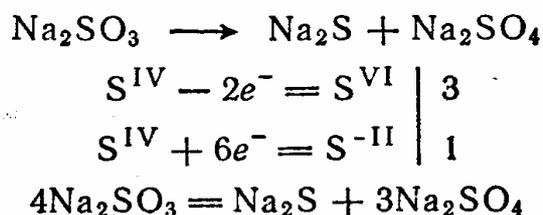
Эти множители указывают в левой и правой частях уравнения реакции так, чтобы отношение числа окисляющихся атомов к числу восстанавливаемых атомов отвечало отношению множителей (в данном примере $\text{S} : \text{O} = 1 : 8$), и подбирают остальные коэффициенты поэлементно:



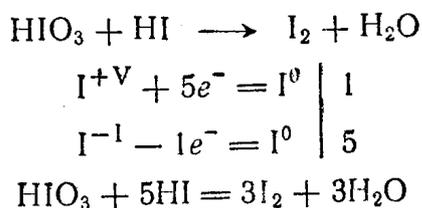
Другие примеры. 1. При одновременном изменении степеней окисления атомов разных элементов одного вещества, такого как $\text{Fe}(\text{S}_2)$, и при участии в реакции молекул простого вещества, такого как O_2 , расчет ведут на всю формульную единицу:



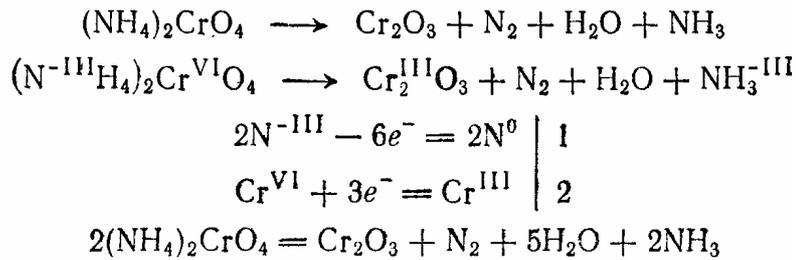
2. При подборе коэффициентов в уравнениях реакций *дисмутации*, или *диспропорционирования*, при протекании которых атомы одного элемента и окисляются, и восстанавливаются, в левой части уравнения записывают сумму множителей, относящихся к этому элементу:



3. При подборе коэффициентов в уравнениях реакций *конмутации*, или *контрдиспропорционирования*, при протекании которых атомы одного элемента в двух разных степенях окисления принимают одинаковую степень окисления в продуктах реакции, в правой части уравнения записывают сумму множителей:



4. При подборе коэффициентов в уравнениях реакций *внутримолекулярного окисления-восстановления*, при протекании которых в реагенте атомы одного элемента окисляются, а атомы другого элемента восстанавливаются, расчет ведут на всю формульную единицу реагента:



Метод электронного баланса универсальный и применим ко всем окислительно-восстановительным реакциям – между газообразными, жидкими и твердыми веществами, а также между веществами в состоянии водного раствора. Однако молекулярные уравнения не полностью отражают ионный характер окисления и восстановления электролитов в водном растворе, и для подбора коэффициентов в уравнениях таких реакций используется метод электронно-ионного баланса.

Метод электронно-ионного баланса заключается в следующем. Записывают схему уравнения и устанавливают (устно) функцию каждого реагента, например:

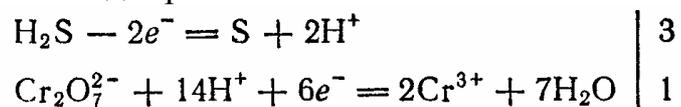


Здесь дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислитель, сероводород H_2S – восстановитель и серная кислота H_2SO_4 – среда реакции.

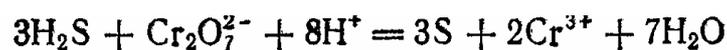
Затем записывают левую часть уравнения в ионном виде, т.е. указывают только те ионы сильных электролитов и молекулы слабых электролитов, которые принимают участие в данной окислительно-восстановительной реакции:



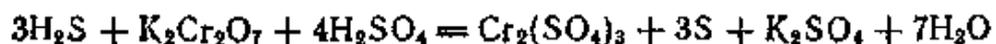
Составляют электронно-ионные уравнения полуреакции восстановления и окисления и подбирают множители:



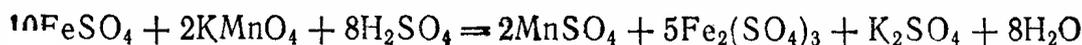
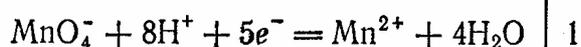
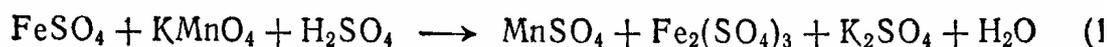
Записывают полное ионное уравнение с учетом правила сохранения заряда



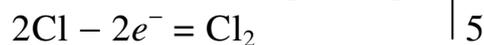
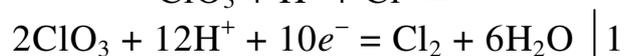
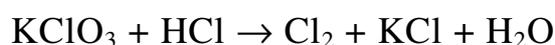
а затем и молекулярное уравнение данной реакции



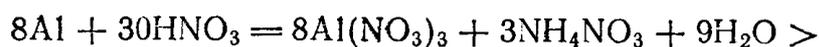
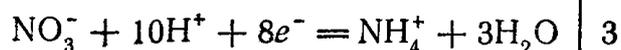
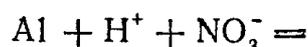
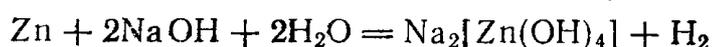
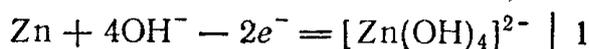
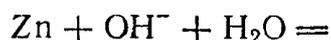
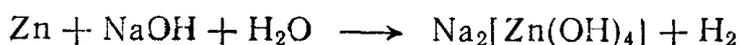
Другие примеры:



При переносе коэффициентов из ионного уравнения в молекулярное их необходимо удвоить, так как в формульной единице продукта – сульфата железа (III) содержится два атома железа.



При составлении ионного уравнения следует учесть образование молекулярного хлора в результате реакции конмутации и все коэффициенты разделить пополам.



Окислительно–восстановительные реакции в водных растворах

В табл. 7.8 приведены окислительно-восстановительные пары, которые принимают участие в реакциях в водном растворе; они расположены в порядке возрастания количественной характеристики их силы – стандартного потенциала E° .

Т а б л и ц а 7.8

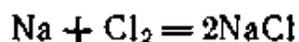
Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар
в водном растворе при 25°C

Окисленная форма	$+ne^-$	Восстановленная форма	$E^\circ, \text{В}$
Li^+	1	$\text{Li}_{(\text{r})}$	-3,045
K^+	1	$\text{K}_{(\text{r})}$	-2,924
Ca^{2+}	2	$\text{Ca}_{(\text{r})}$	-2,864
Na^+	1	$\text{Na}_{(\text{r})}$	-2,711
Mg^{2+}	2	$\text{Mg}_{(\text{r})}$	-2,370
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	3	$\text{Al}_{(\text{r})} + 4\text{OH}^-$	-2,336
Al^{3+}	3	$\text{Al}_{(\text{r})}$	-1,700
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	2	$\text{Zn}_{(\text{r})} + 4\text{OH}^-$	-1,255
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,932
Cr^{2+}	2	$\text{Cr}_{(\text{r})}$	-0,852
$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2_{(\text{r})} + 2\text{OH}^-$	-0,828
Zn^{2+}	2	$\text{Zn}_{(\text{r})}$	-0,763
$\text{S}_{(\text{r})}$	2	S^{2-}	-0,444
Fe^{2+}	2	$\text{Fe}_{(\text{r})}$	-0,441
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,409
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+$	5	$\text{P} (\text{красн.}) + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	3	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,165
Pb^{2+}	2	$\text{Pb}_{(\text{r})}$	-0,126
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,104
2H^+	2	$\text{H}_2_{(\text{r})}$	$\pm 0,000$
$\text{S}_{(\text{r})} + 2\text{H}^+$	2	H_2S	+0,144
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,158
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ (конц.)	2	$\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,159
$\text{PbSO}_4_{(\text{r})} + 8\text{H}^+$	8	$\text{PbS}_{(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,304
Cu^{2+}	2	$\text{Cu}_{(\text{r})}$	+0,338
$\text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}$	4	4OH^-	+0,401
$2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	10	$\text{Cl}_{2(\text{r})} + 12\text{OH}^-$	+0,476
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}_{2(\text{r})} + 4\text{OH}^-$	+0,482
$\text{I}_{2(\text{r})}$	2	2I^-	+0,535
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,558
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_{2(\text{r})} + 4\text{OH}^-$	+0,621
$\text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,694
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ (конц.)	1	$\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}$	+0,772
Ag^+	1	$\text{Ag}_{(\text{r})}$	+0,779
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,838

Окисленная форма	+ne ⁻	Восстановленная форма	E°, В
Hg ²⁺	2	Hg _(ж)	+0,852
NO ₃ ⁻ + 10H ⁺ (оч. разб.)	8	NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	+0,880
2Hg ²⁺	2	Hg ₂ ²⁺	+0,908
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ (разб.)	3	NO _(г) + 2H ₂ O	+0,955
Pt ^{II}	2	Pt _(т)	+0,963
HNO ₂ + H ⁺	1	NO _(г) + H ₂ O	+1,004
Br ₂	2	2Br ⁻	+1,087
NO ₂ ⁻ + 2H ⁺	1	NO _(г) + H ₂ O	+1,203
MnO _{2(т)} + 4H ⁺	2	Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,239
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	6	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,333
Cl _{2(г)}	2	2Cl ⁻	+1,358
Cl ₂	2	2Cl ⁻	+1,396
PbO _{2(т)} + 4H ⁺	2	Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,455
2ClO ₃ ⁻ + 12H ⁺	10	Cl _{2(г)} + 6H ₂ O	+1,470
HClO + H ⁺	2	Cl ⁻ + H ₂ O	+1,494
Au ^{III}	3	Au _(т)	+1,498
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	5	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,531
2HClO + 2H ⁺	2	Cl _{2(г)} + 2H ₂ O	+1,630
Au ⁺	1	Au _(т)	+1,691
H ₂ O ₂ + 2H ⁺	2	2H ₂ O	+1,764
F _{2(г)}	2	2F ⁻	+2,866

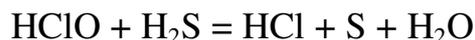
Окислительно-восстановительные реакции наиболее активно протекают между сильным окислителем и сильным восстановителем, поскольку соответствующие им продукты реакции будут обладать слабыми восстановительными и окислительными свойствами.

Примеры: 1. Сильный восстановитель – натрий Na и сильный окислитель – хлор Cl₂ активно реагируют между собой:



Обратная окислительно-восстановительная реакция между ионами Na⁺ и Cl⁻ ни в кристаллической решетке хлорида натрия (отсюда его устойчивость!), ни в водном растворе не протекает.

2. Активно реагируют хлорноватистая кислота и сероводород в водном растворе с образованием серы, выпадающей в осадок:



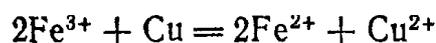
Обратная реакция между хлорид-ионами Cl^- и твердой серой практически не идет.

Поскольку сильные окислители входят в состав пар с высокими значениями E° , а сильные восстановители – в состав пар с низкими значениями E° , то по значениям стандартных потенциалов (см. табл. 7.8) можно установить направление протекания реакции для двух конкретных пар в водном растворе.

Окислительно-восстановительная реакция протекает в водном растворе, если значение стандартного потенциала пары, включающей окислитель этой реакции, выше, чем значение стандартного потенциала пары, включающей восстановитель. Это означает, что окислительно-восстановительные реакции протекают в том направлении, для которого разность между стандартными потенциалами пары, включающей окислитель, $E^\circ_{\text{Ок}}$ и пары, включающей восстановитель, $E^\circ_{\text{Вс}}$ больше нуля:

$$E^\circ_{\text{Ок}} - E^\circ_{\text{Вс}} > 0$$

Примеры. 1. Реакция между катионами железа (III) и медью протекает



так как для Fe^{3+}/Fe $E^\circ = +0,771$ В, для Cu^{2+}/Cu $E^\circ = +0,338$ В и

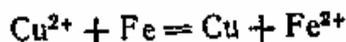
$$E^\circ_{\text{Ок}} - E^\circ_{\text{Вс}} = 0,771 - (+0,338) = +0,433\text{В} > 0$$

Именно эта реакция используется на практике для травления медьсодержащих электропроводников с помощью раствора FeCl_3 .

Обратная реакция не может осуществиться, поскольку для нее

$$E^\circ_{\text{Ок}} - E^\circ_{\text{Вс}} = +0,338 - (+0,771) = -0,433\text{В} < 0$$

2. Возможно протекание реакции



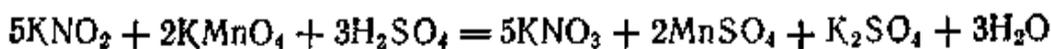
так как Cu^{2+}/Cu $E^\circ = +0,338$ В, для Fe^{2+}/Fe $E^\circ = -0,441$ В и

$$E^\circ_{\text{Ок}} - E^\circ_{\text{Вс}} = +0,338 - (-0,441) = +0,779\text{В} > 0.$$

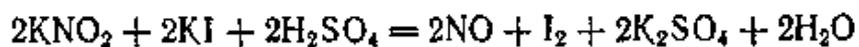
Эта реакция осуществляется при опускании железной пластины в раствор электролита, например сульфата меди (II). При контакте между пластиной меди и раствором соли железа (II) химической реакции (обратной той, что указана выше) не происходит.

Многие вещества в зависимости от окислительно-восстановительной силы второго реагента могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства.

Примеры:



$$E_{\text{Ок}}^{\circ} - E_{\text{Вс}}^{\circ} = +1,531 - (+0,838) = +0,693\text{В} > 0$$



$$E_{\text{Ок}}^{\circ} - E_{\text{Вс}}^{\circ} = +1,203 - (+0,535) = +0,668\text{В} > 0$$

Нитрит калия KNO_2 в первой реакции выступает как восстановитель, а во второй реакции – как окислитель. Кроме ионов NO_2^- , подобными свойствами обладают H_2O_2 , SO_2 , SO_3^{2-} , MnO_2 , H_3AsO_3 и др.

Из практики известно, что окислительно-восстановительные реакции протекают в заметной степени, если $E_{\text{Ок}}^{\circ} - E_{\text{Вс}}^{\circ} \geq +0,1$ В. При условии $E_{\text{Ок}}^{\circ} - E_{\text{Вс}}^{\circ} \geq +0,4$ В реакции становятся практически необратимыми и протекают до конца в выбранном направлении.

По значению разности $E_{\text{Ок}}^{\circ} - E_{\text{Вс}}^{\circ}$ можно рассчитать значение энергии Гиббса реакции ΔG_{298}° и термодинамически подтвердить правильность выбора направления протекания реакции.

Кислотно-основные реакции. Протонная теория кислот и оснований

Более универсальные определения понятий кислота и основание, чем данные в рамках ионной теории Аррениуса, сформулированы в *протонной теории*. Основы этой теории были заложены датским физикохимиком Бренстедом и английским химиком Лаури. Теория называется протонной потому, что главная роль в определении понятий кислота и основание отведена в ней простейшей химической частице H^+ — катиону водорода в виде свободного протона,

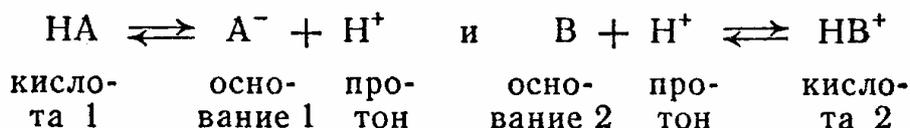
В соответствии с протонной теорией

кислота – это вещество, водородсодержащие частицы которого (молекулы, ионы) способны отдавать свои протоны;

основание – это вещество, частицы которого (молекулы, ионы) способны принимать протоны от кислот.

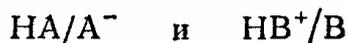
Таким образом, кислота – это донор протонов: $\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$, основание – это акцептор протонов: $\text{B} + \text{H}^+ = \text{HB}^+$ (HA – общая формула кислоты, B – общая формула основания).

В определениях кислот и оснований проявляется заметная аналогия с определениями восстановителей и окислителей, участвующих в процессах отдачи и приема электронов. Как в окислительно-восстановительной паре окисленной форме соответствует восстановленная форма, содержащая, как минимум, на один электрон больше, так и согласно протонной теории каждой кислоте соответствует свое основание, имеющее, как минимум, на один протон меньше:

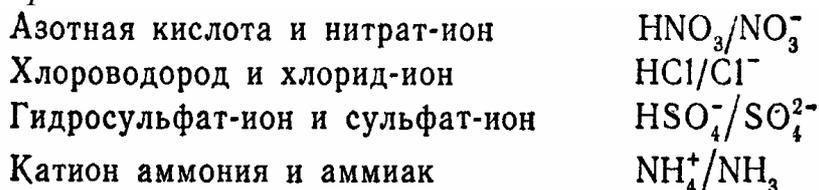


Каждая кислота переходит в соответствующее ей основание в результате потери протона, а каждое основание переходит в соответствующую ему кислоту в результате приобретения протона.

Кислота и соответствующее основание образуют *кислотно-основную сопряженную пару* Кислота/Основание:



Примеры:

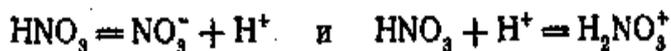


Поскольку при передаче протона частица кислоты отдает один положительный элементарный заряд, то в каждой сопряженной паре Кислота/Основание присутствует, как минимум, один ион, а заряд частицы кислоты на единицу больше, чем у частицы основания (ср. HNO_3 и NO_3^- , NH_4^+ и NH_3).

Протонная теория приписывает кислотные свойства таким частицам, как NH_4^+ , а основные свойства – частицам NO_3^- и Cl^- ; это показывает, как сильно различаются определения Бренстеда – Лаури и Аррениуса. По Бренстеду – Лаури кислотно-основные свойства приписываются любым частицам (молекулам, ионам), так что и кислоты, и основания могут быть нейтральными (HNO_3 , HCl , NH_3) и заряженными (HSO_4^- , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}).

В соответствии с протонной теорией любая водородсодержащая частица может проявлять и кислотные, и основные свойства.

Пример.



В первой сопряженной паре HNO_3 – кислота и NO_3^- – основание, а во второй – H_2NO_3^+ (катион нитратодиводорода) – кислота и HNO_3 – основание,

В протонной теории кислоты (доноры протонов) и основания (акцепторы протонов) объединяются в одно понятие «протолиты». *Протолиты* – это вещества, способные к отдаче или приему протонов.

Протолиты, которые в одних условиях могут отдавать свои прото-

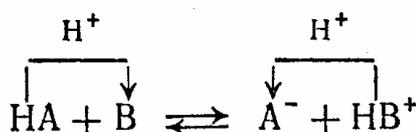
ны, а в других – принимать протоны, называются *амфолитами*. Таким образом, амфолиты могут одновременно быть донорами и акцепторами протонов.

Пример. Амфолитом является гидрокарбонат-ион:



Ион HCO_3^- может входить в состав двух сопряженных пар – $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (здесь он в роли кислоты) и $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ (здесь он в роли основания).

Если две сопряженные пары Кислота/Основание привести в контакт, то между ними может произойти обмен протонами – *протолиз*. Химические реакции, сопровождающиеся протолизом, называются *протолитическими*:



кислота 1 + основание 2 \rightleftharpoons основание 1 + кислота

Протонодонорная и протоноакцепторная способность веществ (их кислотность и основность) определяется сродством к протону, т.е. энтальпией реакции присоединения протона. Известно, что в ряду жидких веществ:

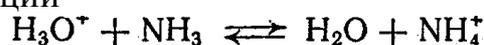
$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{HCN}, \text{H}_2\text{S}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HF}, \text{HClO}_4$
сродство к протону убывает от NH_3 к HClO_4 .

Вследствие конкуренции за обладание протоном кислотно – основные реакции – обратимые процессы, характеризующиеся состоянием *протолитического равновесия*:



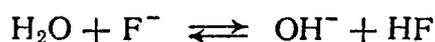
Из законов термодинамики следует, что протолитическое равновесие всегда будет смещено в сторону образования более слабых протолитов.

Примеры: В реакции



равновесие сильно смещено вправо, так как в результате прямой реакции образуется слабый электролит – вода.

В реакции

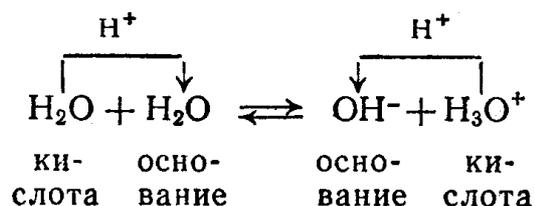


равновесие практически полностью смещено влево.

В соответствии с протонной теорией вода является по отношению к самой себе амфолитом:



что объясняет протекание автопротолиза воды:



Автопротолиз воды количественно характеризуется ионным произведением воды:

$$K_B = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

Значение K_B весьма невелико и указывает на малую степень протекания автопротолиза. Действительно, при 25°C в 1 л воды лишь $2 \cdot 10^{-7}$ моль ее находится в виде катионов оксония H_3O^+ и гидроксид – ионов OH^- .

Кислотно-основные реакции в водных растворах

Протолиты в водном растворе подвержены протолизу в различной степени. В связи с этим различают *сильные* и *слабые протолиты* (аналогично сильным и слабым окислителям и восстановителям в водном растворе).

Сильные протолиты (кислоты, основания) подвергаются протолизу в большой степени.

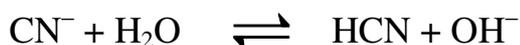
Слабые протолиты (кислоты, основания) подвергаются протолизу в малой степени.

Примеры: Хлороводород HCl в водном растворе – сильный протолит (кислота), а циановодород HCN – слабый протолит (кислота):



Если в сопряженной паре кислота – сильный протолит, то основание будет слабым протолитом (как в паре HCl/Cl^-). Наоборот, если кислота – слабый протолит, то сопряженное основание будет сильным протолитом (как в паре HCN/CN^-). Так, протолиз HCl протекает в разбавленном растворе полностью, а ион Cl^- практически не проявляет основных свойств и с водой в реакцию протолиза не вступает.

Протолиз слабой кислоты HCN протекает в малой степени, что обуславливает сильные основные свойства цианид – ионов:



Установление абсолютной силы протолитов по их сродству к протону в принципе возможно, однако практически трудно осуществимо и требует сложной измерительной техники. Практически достаточно знать относительную силу протолитов (по отношению к некоторому эталону). Для водных растворов протолитов таким эталоном кислотности и основности является растворитель – вода.

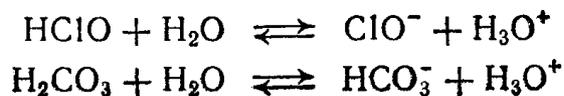
Мерой относительной силы протолитов в водном растворе служит величина pK_k . В соответствии с определением pK_k

слабая кислота является тем более сильным протолитом, чем ниже значение pK_k соответствующей сопряженной пары;

слабое основание является тем более сильным протолитом, чем выше значение pK_k соответствующей сопряженной пары.

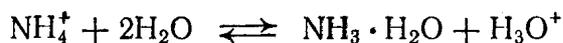
Сильные кислоты реагируют с водой в разбавленном растворе необратимо, поэтому их сила в водном растворе максимальна и равна силе иона оксония H_3O^+ (самая сильная кислота в водном растворе). Сильными кислотами в воде будут HBr , $HBrO_3$, $HBrO_4$, HCl , $HClO_3$, $HClO_4$, H_2ClO_4 , HI , HIO_3 , $HMnO_4$, $HNCS$, HNO_3 , $H_4P_2O_7$, H_2SO_4 , H_2SeO_4 и некоторые др. Самым сильным основанием в водном растворе является ион OH^- .

Слабые кислоты в водном растворе реагируют с водой обратимо (вода выступает в роли основания):

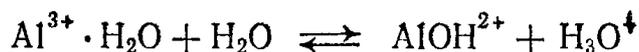


Следует обратить внимание, что в реакции протолиза участвует лишь одна молекула воды.

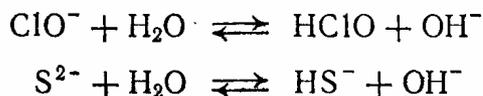
Слабыми кислотами по Бренстеду в водном растворе являются также катион аммония



(вторая молекула воды участвует не в протолизе, а в образовании сопряженного основания $NH_3 \cdot H_2O$) и гидратированные катионы металлов (формулы их изображаются условно с одной молекулой воды, которая и является донором протона)

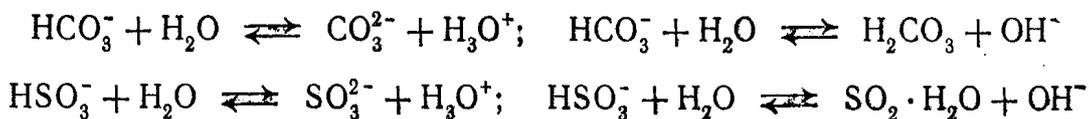


Слабыми основаниями по Бренстеду будут все анионы, сопряженные со слабыми кислотами и не содержащие собственных протонов:



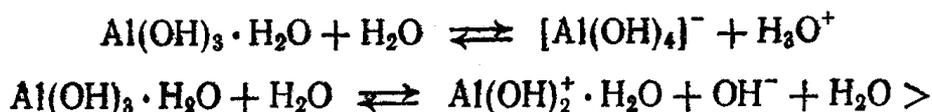
Многие гидроанионы, такие как H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , HSO_3^- и HS^- , в водном растворе являются амфолитами. Их протолиз протекает в малой степени и состоит из двух реакций, в одной из которых реагент играет роль слабой кислоты, а в другой — роль основания.

Примеры:

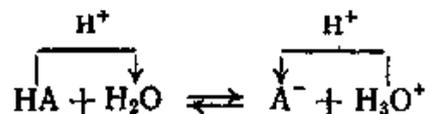


Формула продукта последней реакции упрощена до $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в действительности образуется полигидрат диоксида серы $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Амфолитами по отношению к воде являются также амфотерные гидроксиды, такие как $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Они мало растворимы в воде; та их часть, которая переходит в раствор, быстро гидратируется — условно одной молекулой воды, например $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и вступает в две одновременно протекающие реакции протолиза (как кислоты и как основания):



Слабая кислота HA в водном растворе подвергается обратимому протолизу:



На основе закона действующих масс выражение для константы равновесия этой реакции записывается так:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = \text{const} = f(T)$$

Это выражение можно упростить, считая постоянной концентрацию воды в разбавленном водном растворе и, следовательно, постоянным произведение $K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_K$. Отсюда

$$K_K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \text{const} = f(T)$$

Величина K_K называется *константой кислотности*. Она является количественной характеристикой протолитического равновесия реакции между слабой кислотой HA и основанием H_2O , т.е. она характеризует сопряженную пару HA/A^- по отношению к паре $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

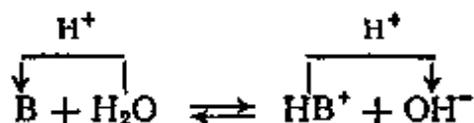
Чем больше значение K_K , тем большей по силе слабой кислотой считается протолит — реагент в водном растворе.

Пример. Из сравнения значений $K_K(25^\circ\text{C})$ для протолитических равновесий:



следует, что в водном растворе слабая кислота CH_3COOH сильнее, чем слабая кислота $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для слабого основания В уравнение обратимого протолита имеет вид:



Выражение для константы равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]} = \text{const} = f(T)$$

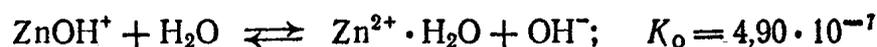
упрощается в предположении, что $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ и $K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_o$. Отсюда:

$$K_o = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \text{const} = f(T)$$

Величина K_o – это *константа основности*. Она является количественной характеристикой протолитического равновесия реакции между слабым основанием В и кислотой H_2O , т.е. она характеризует сопряженную пару HB^+/B по отношению к паре $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

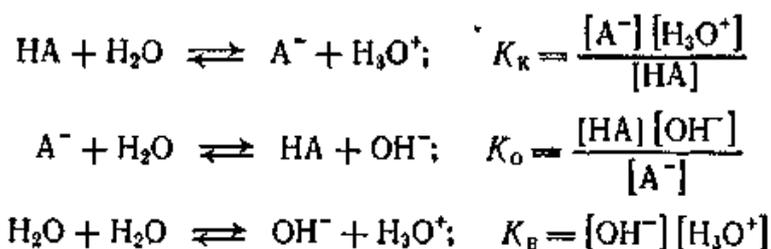
Чем больше значение K_o , тем большим по силе слабым основанием считается протолит-реагент в водном растворе.

Пример. Из сравнения значений $K_o(25^\circ\text{C})$ для протолитических равновесий



следует, что в водном растворе слабое основание $\text{Zn}(\text{OH})^+$ сильнее, чем слабое основание CH_3COO^- .

Если протолиты HA и A^- – соответственно кислота и основание одной сопряженной пары HA/A^- , то значения K_K и K_o характеризуют их протолитическое взаимодействие с водой, имеющей ионное произведение K'_B :



Между величинами $K_{\text{к}}$, $K_{\text{о}}$ и $K_{\text{в}}$ существует следующая математическая зависимость

$$K_{\text{к}}K_{\text{о}} = K_{\text{в}} = \text{const} = f(T).$$

При 25°C $K_{\text{в}} = 1 \cdot 10^{-14}$, следовательно, $K_{\text{к}}K_{\text{о}} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Аналогично величине pH (см. ранее) используют величины $pK_{\text{к}}$ и $pK_{\text{о}}$.

Величина $pK_{\text{к}}$ ($pK_{\text{о}}$) есть отрицательный десятичный логарифм величины $K_{\text{к}}$ ($K_{\text{о}}$):

$$pK_{\text{к}} = -\lg K_{\text{к}} \quad \text{и} \quad pK_{\text{о}} = -\lg K_{\text{о}}.$$

Поскольку $K_{\text{к}}K_{\text{о}} = 1 \cdot 10^{-14}$ при 25°C, то $pK_{\text{к}} + pK_{\text{о}} = 14$.

Таким образом, для сопряженной кислотно-основной пары, кроме значения $pK_{\text{к}}$, задается одновременно значение $pK_{\text{о}}$. Поэтому силу слабых кислот и оснований можно задавать значением $pK_{\text{к}}$. Значение $pK_{\text{к}} = 7$ является граничным при оценке силы кислоты и основания:

если $pK_{\text{к}} < 7$, то кислота сильнее основания,

если $pK_{\text{к}} > 7$, то основание сильнее кислоты.

В табл. 7.9 приведены значения $pK_{\text{к}}$ и $pK_{\text{о}}$ для различных сопряженных кислотно-основных пар в порядке убывания силы кислот и, следовательно, возрастания силы оснований.

Важнейшие кислотно-основные реакции в трактовке протонной теории

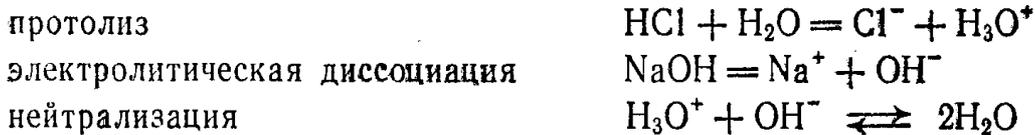
Определение кислот и оснований по Бренстеду позволяет систематизировать множество химических реакций. В первую очередь это относится к тем реакциям, которые по Аррениусу рассматриваются как нейтрализация и гидролиз солей. Реакция нейтрализации по Бренстеду обратна автопротолизу воды, а поскольку последний протекает в малой степени, то реакция нейтрализации оказывается практически необратимо проходящей до конца.

Таблица 7.9

Значения pK_K и pK_O для важнейших сопряженных
кисотно-основных пар

pK_K	Кислота	Основание	pK_O
1,78	$SO_2 \cdot H_2O$	HSO_3^-	12,22
2,10	$Sn^{2+} \cdot H_2O$	$SnOH^+$	11,90
2,14	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	11,86
2,17	$Fe^{3+} \cdot H_2O$	$FeOH^{2+}$	11,83
3,18	HF	F^-	10,82
3,29	HNO_2	NO_2^-	10,71
3,75	HCOOH	$HCOO^-$	10,25
3,95	$Cr^{3+} \cdot H_2O$	$CrOH^{2+}$	10,05
4,76	CH_3COOH	CH_3COO^-	9,24
5,02	$Al^{3+} \cdot H_2O$	$AlOH^{2+}$	8,98
5,70	$Be^{2+} \cdot H_2O$	$BeOH^+$	8,30
6,15	$Pb^{2+} \cdot H_2O$	$PbOH^+$	7,85
6,37	H_2CO_3	HCO_3^-	7,63
6,74	$Fe^{2+} \cdot H_2O$	$FeOH^+$	7,26
6,98	H_2S	HS^-	7,02
7,20	HSO_3^-	SO_3^{2-}	6,80
7,21	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6,79
7,34	$Cu^{2+} \cdot H_2O$	$CuOH^+$	6,66
7,55	HClO	ClO^-	6,45
7,62	$Cd^{2+} \cdot H_2O$	$CdOH^+$	6,38
7,69	$Zn^{2+} \cdot H_2O$	$ZnOH^+$	6,31
8,69	HBrO	BrO^-	5,31
9,24	$B(OH)_3 \cdot H_2O$	$[B(OH)_4]^-$	4,76
9,24	NH_4^+	$NH_3 \cdot H_2O$	4,76
9,31	HCN	CN^-	4,69
10,33	HCO_3^-	CO_3^{2-}	3,67
11,62	H_2O_2	HO_2^-	2,38
11,99	$Ag^+ \cdot H_2O$	$AgOH (?)$	2,01
12,34	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,66
12,91	HS^-	S^{2-}	1,09

Пример. Реакция нейтрализации между эквимольными количествами HCl и NaOH в водном растворе характеризуется процессами:

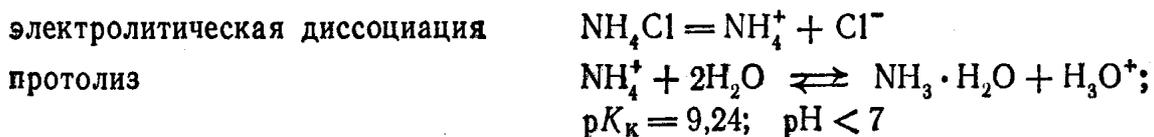


По Бренстеду NaOH не является основанием (как в теории Аррениуса), а служит лишь источником ионов OH^- в водном растворе (сами же ионы OH^- являются сильнейшим основанием).

Процесс, называемый в теории Аррениуса гидролизом солей, в результате которого водные растворы солей обнаруживают не нейтральную, а кислую или щелочную реакцию, объясняется по Бренстеду тем, что один из видов ионов таких солей в некоторой степени подвергается протолизу.

Примеры. Для указанных ниже солей гидролиз в рамках теории Бренстеда протекает следующим образом.

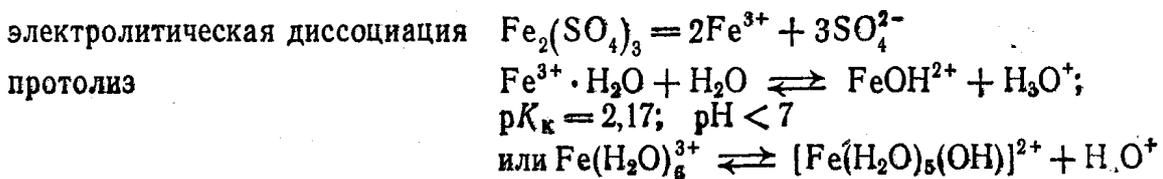
1. Гидролиз хлорида аммония:



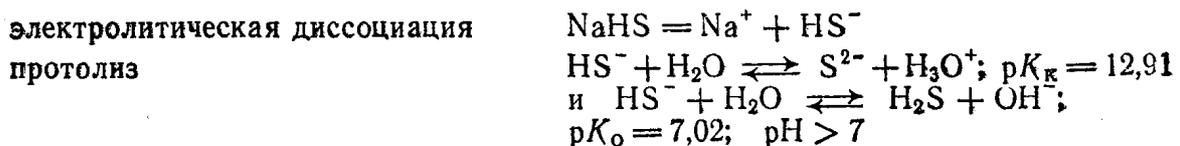
2. Гидролиз карбоната натрия:



3. Гидролиз сульфата железа (III):



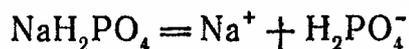
4. Гидролиз гидросульфида натрия:



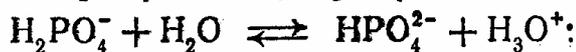
Протолиз ионов HS^- в роли основания преобладает, так как $pK_{\text{о}} < pK_{\text{к}}$, следовательно, реакция раствора будет щелочной.

5. Гидролиз дигидроортофосфата натрия:

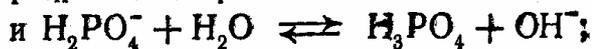
электролитическая диссоциация



протолиз



$$pK_K = 7,21; \quad pH < 7$$



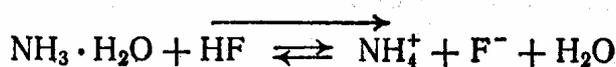
$$pK_O = 11,86$$

Протолиз ионов H_2PO_4^- в роли кислоты преобладает, так как $pK_K < pK_O$, следовательно, раствор будет кислым.

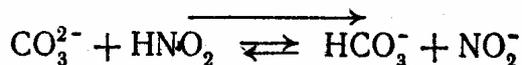
При обменных реакциях между слабыми кислотами и основаниями в водном растворе протолиз будет протекать только тогда, когда сопряженная пара, в которой реагентом выбрана кислота, имеет более низкое значение pK_K , чем пара, в которой в качестве реагента выбрано основание.

Действительно, на основе закона действующих масс химическое равновесие обменной реакции слабой кислоты со слабым основанием будет тем больше сдвинуто в сторону образования продуктов, чем дальше стоят друг от друга в шкале кислотности (см. табл. 7.9) сопряженные пары, причем реагент-кислота относится к паре с меньшим значением pK_K , а реагент-основание – к паре с большим значением pK_K . В противном случае химическое равновесие окажется сдвинутым в сторону образования реагентов, и протолитическая реакция практически происходить не будет.

Примеры: Химическое равновесие в следующих реакциях сдвинуто в сторону образования продуктов, и эти реакции протекают в заметной степени:

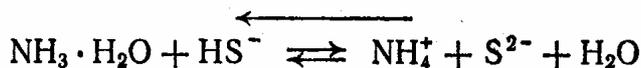


$$pK_K(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - pK_K(\text{HF}/\text{F}^-) = 9,24 - 3,18 = 6,06 > 0$$

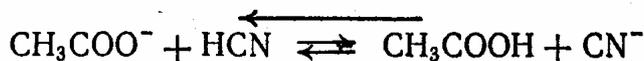


$$pK_K(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) - pK_K(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 10,33 - 3,29 = 7,04 > 0$$

Следующие реакции практически в прямом направлении не идут:



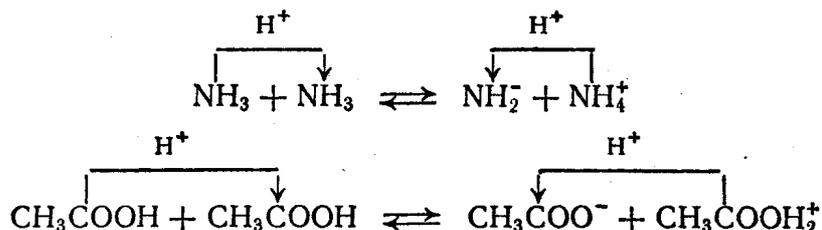
$$pK_K(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) - pK_K(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 9,24 - 12,91 = -3,67 < 0$$



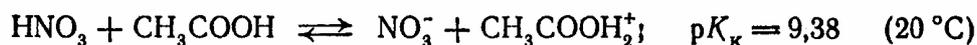
$$K_K(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) - pK_K(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 4,76 - 9,31 = -4,55 <$$

Практически это означает, что, например, гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и фтороводород не могут совместно находиться в заметной концентрации в водном растворе, тогда как $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HS^- могут содержаться совместно в растворе без изменений.

Особая ценность определений Бренстеда для кислот и оснований состоит в том, что они применимы для реагентов, находящихся в неводных растворителях, в которых возможен перенос протонов. К ним относятся, например, жидкий аммиак и безводная уксусная кислота, которые могут служить растворителями вместо воды:



В этих растворителях азотная кислота HNO_3 (которая в воде является сильной кислотой) будет слабой кислотой разной силы:



Протонная теория Бренстеда применима также к протолитическим реакциям между газообразными реагентами, например:

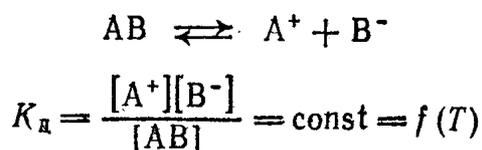


Таким образом, рассмотрение кислотно-основного поведения веществ по Бренстеду, в отличие от ионной теории Аррениуса, не ограничено только водными растворами.

Ионные равновесия в растворах слабых электролитов с учетом обратимости последних и закона действующих масс

В водных растворах слабых электролитов устанавливается состояние химического равновесия между молекулами веществ и их ионами. По теории электролитической диссоциации Аррениуса такие равновесия называются *ионными*.

Для слабых электролитов АВ, подвергающихся в водном растворе электролитической диссоциации, согласно закону действующих масс выполняется соотношение:



Величина K_d является количественной характеристикой обратимого процесса диссоциации и называется *константой диссоциации*. Как и константа любого другого равновесия, величина K_d зависит только от температуры.

Любая диссоциация сопровождается разрывом химических связей и поэтому относится преимущественно к эндотермическим процессам. По принципу Ле Шателье положение ионного равновесия в растворе при повышении температуры сдвигается в направлении образования ионов, т.е. развивается процесс, связанный с поглощением системой энергии в форме теплоты.

С повышением температуры электролитическая диссоциация усиливается.

Эта зависимость выражается в повышении значения K_d (увеличивающиеся при диссоциации равновесные концентрации ионов стоят в числителе выражения для K_d).

Изменение концентрации растворенного вещества влияет на положение ионного равновесия. Если концентрация вещества, т.е. содержание в растворе недиссоциированных молекул АВ, увеличивается, то соотношение концентраций молекул и ионов, составленное аналогично выражению для K_d , приобретает меньшее значение (концентрация вещества входит в знаменатель выражения для K_d). Ионные реакции протекают практически мгновенно, следовательно, состояние равновесия быстро снова устанавливается за счет того, что усиливается диссоциация молекул АВ. Соотношение концентраций снова принимает значение K_d , а положение равновесия смещается в направлении образования ионов (в сторону прямой реакции).

Кроме величины K_d , обратимый процесс электролитической диссоциации характеризуется *степенью диссоциации* α . Эта величина зависит от температуры и аналитической концентрации электролита в растворе c_{AB} .

Зависимость степени диссоциации электролита от концентрации его в растворе называется *законом разбавления Оствальда* (выведен в 1888 г. немецким физико-химиком Оствальдом). Для реакции диссоциации электролита АВ математическое выражение этого закона имеет вид:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{AB} = \text{const} = f(T)$$

Если значение α достаточно мало по сравнению с единицей (очень слабые электролиты), то можно пользоваться приближенной формулой закона разбавления:

$$K_d = \alpha^2 c_{AB} = \text{const} \quad (\alpha \rightarrow 0)$$

Отсюда следует, что **при увеличении концентрации электролита степень диссоциации α уменьшается;**

при уменьшении концентрации электролита, т.е. при разбавлении раствора, степень диссоциации α увеличивается.

На первый взгляд проявляется кажущееся противоречие во влиянии концентрации на положение равновесия и степень диссоциации: при увеличении концентрации c_{AB} , с одной стороны, положение равновесия смещается в направлении образования продуктов (электролитическая диссоциация усиливается), а с другой стороны – степень диссоциации уменьшается. Это противоречие объясняется следующим образом. При внесении в раствор дополнительного количества вещества АВ протекает диссоциация некоторого дополнительного числа молекул АВ (вследствие чего положение равновесия сдвигается вправо при постоянстве величины K_d), однако диссоциируют не все дополнительно введенные молекулы АВ. Поэтому число продиссоциированных молекул АВ возрастает в меньшей мере, чем общее их число в растворе и отношение этих чисел, т.е. степень диссоциации α уменьшается по сравнению со значением α в более разбавленном растворе. Именно это и утверждает закон разбавления Оствальда.

Изменение концентрации одного из образующихся при диссоциации ионов также влияет на положение равновесия. Если увеличить концентрацию одного из ионов, то развивается обратная реакция, образуется дополнительное количество недиссоциированных молекул АВ и положение равновесия смещается в сторону реагентов, т.е. **введение одноименных ионов ослабляет диссоциацию слабых электролитов.**

Приближенную формулу закона разбавления Оствальда можно преобразовать, введя в нее выражение для степени диссоциации

$$\alpha = c_{\text{дисс}}/c_{AB}; \quad K_d = \alpha c_{\text{дисс}}$$

где $c_{\text{дисс}}$ – концентрация ионов A^+ или B^- .

Полученное выражение для K_d означает, что **введение одноименных ионов уменьшает степень диссоциации слабых электролитов.**

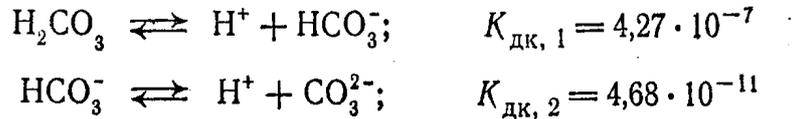
Таким образом, положение ионного равновесия и степень диссоциации электролитов уменьшаются при возрастании концентрации одноименных ионов (либо катионов, либо анионов). Введением одноименных ионов часто пользуются для подавления процесса диссоциации.

Слабые электролиты встречаются, в основном, среди кислот и оснований по Аррениусу (лишь очень редко они отвечают другим типам веществ, например бинарным соединениям $HgCl_2$ и $CuCl_2$).

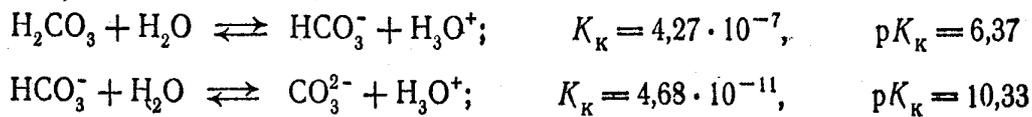
Обратимые реакции диссоциации слабых кислот по Аррениусу ха-

рактически характеризуются константами диссоциации кислот $K_{\text{дк}}$. Значения константы диссоциации кислоты $K_{\text{дк}}$ совпадают со значениями константы кислотности $K_{\text{к}}$ данных сопряженных пар в протонной теории Бренстеда.

Пример. Диссоциация двухосновной угольной кислоты, протекающая в две стадии, характеризуется следующими константами (при 25°C):

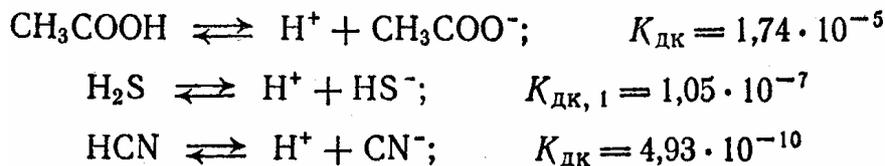


Такими же по значению константами характеризуется протолиз угольной кислоты по Бренстеду:

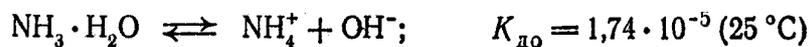


Чем выше значение $K_{\text{дк}}$ одноосновной кислоты или $K_{\text{дк}, 1}$ многоосновной кислоты, тем больше сила слабой кислоты.

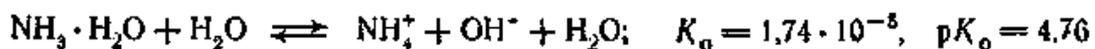
Пример. Из трех слабых кислот по Аррениусу в водном растворе при 25°C относительно более сильной является уксусная кислота CH_3COOH , средней по силе – сероводородная кислота H_2S , а самой слабой – циановодородная HCN



Из слабых оснований по Аррениусу практически важным является только гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; процесс его электролитической диссоциации характеризуется константой диссоциации основания $K_{\text{до}}$:



Значение $K_{\text{до}}$ совпадает со значением константы основности $K_{\text{о}}$ данной сопряженной пары в протонной теории:



Амфотерные гидроксиды, относящиеся к слабым электролитам, практически нерастворимы в воде, и, следовательно, значения $K_{\text{дк}}$ и $K_{\text{ло}}$ для них не представляют интереса.

Все соли и основания по Аррениусу являются сильными электролитами, процесс их электролитической диссоциации в разбавленном

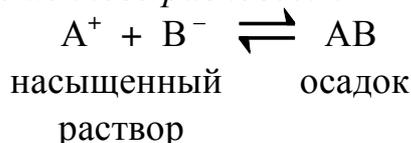
водном растворе необратим и поэтому применение закона действующих масс к этому процессу невозможно. В концентрированных растворах сильных электролитов из-за большой концентрации ионов и их взаимного притяжения кажущаяся степень диссоциации, определенная экспериментально, как правило, не равна 1 (100 %).

Пример. В 0,1 М водных растворах NaCl, K₂SO₄ и MgSO₄ значения α составляют 83, 75 и 40 % соответственно, хотя молекул в растворах этих истинных электролитов нет.

Произведение растворимости и ионная сила

Сильные электролиты (соли, основания по Аррениусу) диссоциируют в водном растворе практически полностью. Среди этих электролитов есть хорошо растворимые и мало растворимые в воде вещества.

Растворимость веществ отвечает концентрации их насыщенных растворов. Если сильный электролит малорастворим в воде, то его насыщенный раствор будет весьма разбавленным. В насыщенном растворе соли всегда присутствует некоторое количество твердого вещества в виде осадка. Между ионами A⁺ и B⁻ малорастворимого сильного электролита АВ и его осадком при постоянной температуре устанавливается состояние *гетерогенного ионного равновесия*:

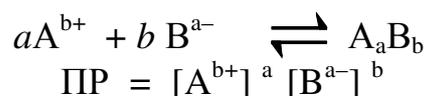


Применяя закон действующих масс к гетерогенным системам осадок – насыщенный раствор, равновесие в них можно охарактеризовать константой равновесия, называемой в данном случае *произведением растворимости* ПР:

$$\text{ПР} = [A^+] [B^-] = \text{const} = f(T)$$

Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита есть произведение равновесных молярных концентраций катионов и анионов этого электролита в насыщенном водном растворе.

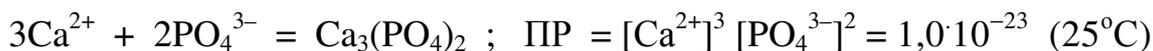
Для электролита более сложного состава A_aB_b произведение растворимости выражается следующим образом:



Примеры. 1. Для хлорида серебра:



2. Для ортофосфата кальция:



Если в растворе концентрация электролита выше значения ПР, то избыточное количество вещества выпадает в осадок. Поэтому условием выпадения осадка для электролита АВ будет соотношение:

$$c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-} > \text{ПР} \quad (\text{осадок выпадает}),$$

где c_{A^+} и c_{B^-} концентрации ионов A^+ и B^- в растворе электролита (полученном, например, смешиванием растворов, содержащих произвольные концентрации ионов A^+ и B^- соответственно).

Если условие выпадения осадка не выполняется, т. е.

$$c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-} < \text{ПР},$$

то осадок малорастворимого вещества не образуется.

Как и всякая другая константа равновесия, величина ПР зависит от температуры, так как растворимость вещества (концентрация насыщенного раствора) изменяется при повышении или понижении температуры.

Для малорастворимых сильных электролитов, растворимость которых с ростом температуры увеличивается, произведение растворимости при повышении температуры увеличивается.

Пример. Для хлорида серебра (I):

$t, ^\circ\text{C}$	4,7	9,7	18	25	50
$\text{ПР}_{\text{AgCl}} \cdot 10^9$	0,021	0,037	0,087	0,18	1,3

Исключения из этого правила составляют CaSO_4 и Li_2CO_3 .

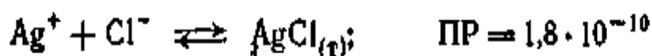
Произведения растворимости некоторых малорастворимых сильных электролитов при 25°C представлены в табл. 7.10, произведение растворимости указано в виде рПР (аналогично рН и р K_{K}):

$$\text{рПР} = -\lg(\text{ПР}).$$

Между произведением растворимости и растворимостью L (моль/л) малорастворимого электролита существует взаимосвязь. Для электролита АВ она имеет следующее математическое выражение:

$$\begin{aligned} \text{A}^+ + \text{B}^- &\rightleftharpoons \text{AB}; & \text{ПР} &= [\text{A}^+][\text{B}^-] \\ & & [\text{A}^+] &= [\text{B}^-] = L \\ \text{ПР} &= [\text{A}^+][\text{B}^-] = L^2 & \text{или} & \quad L = \sqrt{\text{ПР}} \end{aligned}$$

Пример. Растворимость хлорида серебра(I) при 25°C составляет:



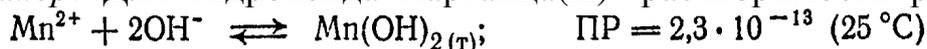
$$L = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Очевидно, что концентрация обоих видов ионов также равна $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Аналогично, для электролитов типа A_2B или AB_2 взаимосвязь между ПР и L следующая:

$$L = \sqrt[3]{\text{ПР}/4}$$

Пример. Для гидроксида марганца(II) растворимость равна:



$$L = \sqrt[3]{\text{ПР}/4} = \sqrt[3]{(2,3 \cdot 10^{-13})/4} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

В общем виде выражение растворимости для малорастворимого сильного электролита A_aB_b имеет вид:

$$L = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{(a^a b^b)}}$$

Т а б л и ц а 7.10

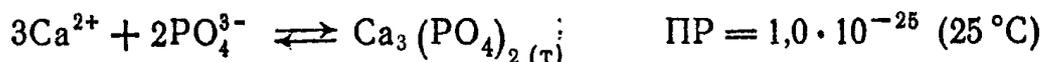
Произведения растворимости малорастворимых солей и оснований в водном растворе при 25 °С

Вещество	рПР	Вещество	рПР	Вещество	рПР
AgBr	12,30	Co(OH) ₂	14,80	Mg(OH) ₂	11,17
AgCN	14,16	CoS	19,75	Mn(OH) ₂	12,64
Ag ₂ CO ₃	11,06	Cu(OH) ₂	19,25	MnS	12,96
AgCl	9,74	CuS	35,85	Ni(OH) ₂	13,80
AgI	15,64	Fe(OH) ₂	15,10	NiS	21,03
Ag ₃ PO ₄	17,75	FeS	16,47	PbBr ₂	4,30
Ag ₂ S	49,14	Hg ₂ Br ₂	22,10	PbCl ₂	4,77
Ag ₂ SO ₄	4,92	Hg ₂ Cl ₂	17,82	PbI ₂	8,05
BaCO ₃	8,31	Hg ₂ I ₂	28,27	PbS	28,06
BaSO ₄	9,74	HgS	44,85	PbSO ₄	7,77
CaCO ₃	8,36	KClO ₄	2,00	RbClO ₄	2,60
CaF ₂	10,40	KIO ₄	3,08	Sc(OH) ₃	27,06
Ca(OH) ₂	5,20	La(OH) ₃	22,44	SnS	27,52
Ca ₃ (PO ₄) ₂	25,00	Li ₂ CO ₃	2,72	SrCO ₃	9,28
CaSO ₄	4,43	LiF	2,82	SrSO ₄	6,68
Cd(OH) ₂	14,37	Li ₃ PO ₄	8,49	ZnS	24,92
CdS	27,19	MgCO ₃	5,10		

Поскольку из одной формульной единицы электролита образуется несколько ионов A^{b+} и B^{a-} (a и b соответственно), то



Пример. Для ортофосфата кальция растворимость при 25°C равная

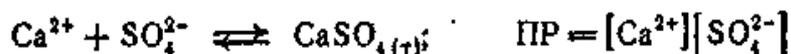


$$L = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{a^a b^b}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-25}}{(3^3 \cdot 2^2)}} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3L = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2L = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Изменение концентрации, одного из ионов электролита оказывает влияние на растворимость вещества. Если в насыщенном растворе электролита искусственно повышается концентрация одного из его ионов, то в соответствии с постоянством значения ПР концентрация другого вида ионов должна уменьшиться, а значит, растворимость электролита понижается и часть его из раствора выпадает в осадок.

Пример. Если в насыщенный раствор сульфата кальция



добавлен какой-либо хорошо растворимый сульфат (K_2SO_4 , Na_2SO_4), то при этом возрастает концентрация сульфат-ионов SO_4^{2-} , а следовательно, должна уменьшиться концентрация ионов Ca^{2+} за счет выпадения CaSO_4 в осадок. Поэтому растворимость CaSO_4 понижается.

Добавление в насыщенный раствор CaSO_4 другой хорошо растворимой соли кальция [CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] вызывает тот же эффект – понижение растворимости CaSO_4 .

Если же в насыщенный раствор CaSO_4 введена другая соль, не изменяющая концентрацию ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} (KCl , NaNO_3), то растворимость CaSO_4 не изменится.

Обобщая сказанное выше, можно утверждать, что **введение одноименных ионов (катионов или анионов) понижает растворимость малорастворимого сильного электролита.**

Следовательно, растворимость такого электролита будет наибольшей, если его катионы и анионы находятся в растворе в стехиометрическом отношении. Если концентрация одного из ионов искусственно (путем введения одноименных ионов) увеличивается, то растворимость электролита снижается.

Уменьшение растворимости малорастворимого электролита путем добавления одноименных ионов часто используется в аналитической химии.

Пример. Чтобы исключить потерю катионов серебра (I) за счет,

хотя и небольшой, но все-таки имеющейся у AgCl растворимости, к раствору, содержащему ионы Ag^+ , приливают раствор хлорида натрия NaCl (т.е. вводят избыток ионов Cl^-), например, до концентрации 0,5 моль/л. После выпадения осадка AgCl в растворе останется не $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л ионов Ag^+ , а на пять порядков меньше:

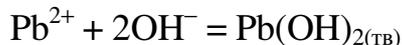
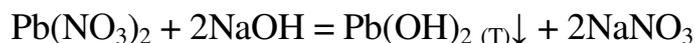


$$[\text{Ag}^+] = \text{ПР}/[\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}/0,5 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Поскольку $L_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+]$, то и растворимость AgCl в присутствии избытка ионов Cl^- оказывается очень малой и результаты количественного анализа (взвешивание осадка) будут немного точнее, чем при анализе без избытка хлорид – ионов.

Следует, однако, иметь в виду, что при введении избытка одноименных ионов возможно комплексообразование и, как следствие, полное химическое растворение первоначально выпавшего осадка за счет образования растворимых комплексных соединений.

Пример. Осадок гидроксида свинца (II) можно получить, постепенно приливая к раствору соли свинца (II) раствор гидроксида натрия:



Введение избытка одноименных ионов OH^- (избытка щелочи) приводит к исчезновению осадка:



Поскольку образующаяся комплексная соль – тетрагидроксоплюмбат (II) натрия хорошо растворяется, добавление избытка щелочи приводит к химическому растворению осадка.

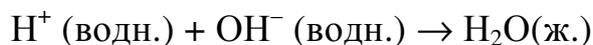
Глава 8

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции

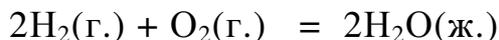
Термин *скорость реакции* означает изменение концентрации в единицу времени и относится к понятию скорости, с которой образуются продукты, либо расходуются реагенты при протекании химической реакции. Скорости различных реакций могут очень сильно отличаться друг от друга. В некоторых реакциях образование продуктов и расходование реагентов происходят так быстро, что эти реакции могут рассматриваться практически как мгновенные. Примером таких реакций являются взрывы.

Как только начнется такая реакция, она сразу же завершается. Мгновенно протекают также многие ионные реакции. Примером подобных мгновенных реакций является реакция нейтрализации:



Однако в других случаях реакции протекают столь медленно, что для их завершения требуются месяцы или даже годы. Например, для завершения реакции ферментации виноградного сока, в результате которой образуется вино, требуется несколько месяцев. А после этого при хранении вина может понадобиться еще несколько лет для протекания сложных химических процессов, благодаря которым вино приобретает свой полный вкусовой букет.

Скорость каждой конкретной реакции может изменяться в зависимости от ряда факторов. Наиболее важными из них являются концентрация или давление реагентов, температура, наличие катализатора и доступность реагентов. Проиллюстрировать влияние этих факторов на скорость протекания реакции можно нагляднее всего на примере реакции между водородом и кислородом. При наличии достаточного количества кислорода или воздуха водород быстро сгорает, образуя воду:



Однако, если поступление воздуха ограничено, реакция может протекать со взрывом.

Интересно, что, если смесь водорода и кислорода не поджигать, реакция между ними будет протекать столь медленно, что визуально ее совершенно невозможно обнаружить. Следовательно, одна и та же реакция в зависимости от условий может иметь взрывной характер или же протекать бесконечно медленно.

В ходе реакции скорость меняется. Скорость большинства реакций максимальна вначале и постепенно уменьшается, приближаясь к нулевой. Это можно продемонстрировать, если добавить разбавленную соляную кислоту к карбонату кальция. Сразу же после добавления кислоты реакционная смесь бурно вскипает из-за быстрого образования диоксида углерода. По мере замедления реакции выделение пузырьков газа все уменьшается.

Как экспериментально определить скорость реакции

Скорость описанной выше реакции между кислотой и карбонатом кальция можно было бы определить, подсчитывая число пузырьков диоксида углерода, которое выделяется за одну минуту. Однако такой подсчет

невозможно выполнить вначале, когда реакция протекает очень бурно. Но даже и в более поздние моменты реакции такой способ оказался бы очень неточным из-за неодинакового размера пузырьков газа. Изменение скорости этой реакции по мере ее протекания можно продемонстрировать более точно с помощью установки, схематически изображенной на рис. 8.1.

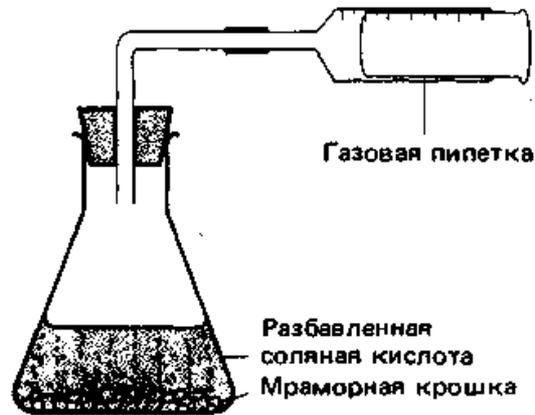


Рис. 8.1. Лабораторная установка для исследования скорости реакции между разбавленной соляной кислотой и мраморной крошкой

Т а б л и ц а 8.1

Объем собранного диоксида углерода, выделяющегося в реакции между мраморной крошкой и разбавленной кислотой, по измерениям через промежутки времени в 15 с

Интервал измерения	Объем выделившегося CO_2 , см^3
0	0
15	27
30	47
45	61
60	69
75	75
90	80

Разбавленную соляную кислоту наливают в коническую колбу, где насыпана мраморная крошка. Реакция протекает по уравнению



Выделяющийся диоксид углерода собирают с помощью газовой пипетки (газового шприца). За изменением скорости реакции можно просле-

дить, измеряя объем выделившегося диоксида углерода через равные промежутки времени по мере протекания реакции. В табл. 8.1 приведены типичные результаты подобного эксперимента. Если по этим результатам построить график, получится *кривая скорости реакции* (рис. 8.2). Кривая скорости реакции показывает изменение со временем количества образующегося продукта либо используемого реагента.

Угол наклона касательной к кривой скорости реакции в какой-либо точке этой кривой показывает, насколько быстро протекает реакция в соответствующий момент времени. Чем круче угол наклона касательной к кривой скорости, тем быстрее протекает реакция. На рис. 8.2 показан угол наклона касательной к кривой скорости, соответствующий *начальной скорости реакции*. Поскольку реакция протекает быстрее всего в первый момент, наклон касательной к кривой скорости, соответствующий начальной скорости реакции, максимален. Постепенно, по мере протекания реакции, наклон касательной к кривой в каждой следующей ее точке становится все меньше. Наконец, когда реакция приостанавливается, кривая скорости становится горизонтальной. Тангенс угла наклона горизонтальной кривой, как и угол ее наклона к оси времени, становится равен нулю.

Определение скорости реакции графическим методом

В общем случае скорость образования продукта реакции определяется выражением:

$$\text{Скорость реакции} = \frac{\text{Увеличение количества продукта}}{\text{Время этого увеличения}}$$

В нашем примере проводится измерение объема образующегося диоксида углерода. Это позволяет записать

$$\text{Скорость реакции} = \frac{\text{Увеличение объема диоксида углерода}}{\text{Время этого увеличения}}$$

В математической форме это выражение приобретает вид:

$$\text{Скорость реакции} = \Delta V / \Delta t.$$

Скорость, вычисленная с помощью этого выражения, представляет собой *среднюю скорость* реакции за период времени Δt . *Мгновенная скорость* реакции в какой-либо конкретный момент времени определяется выражением:

$$\text{Скорость реакции} = dV / dt.$$

Мгновенная скорость реакции геометрически определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой скорости в соответствующий момент времени.

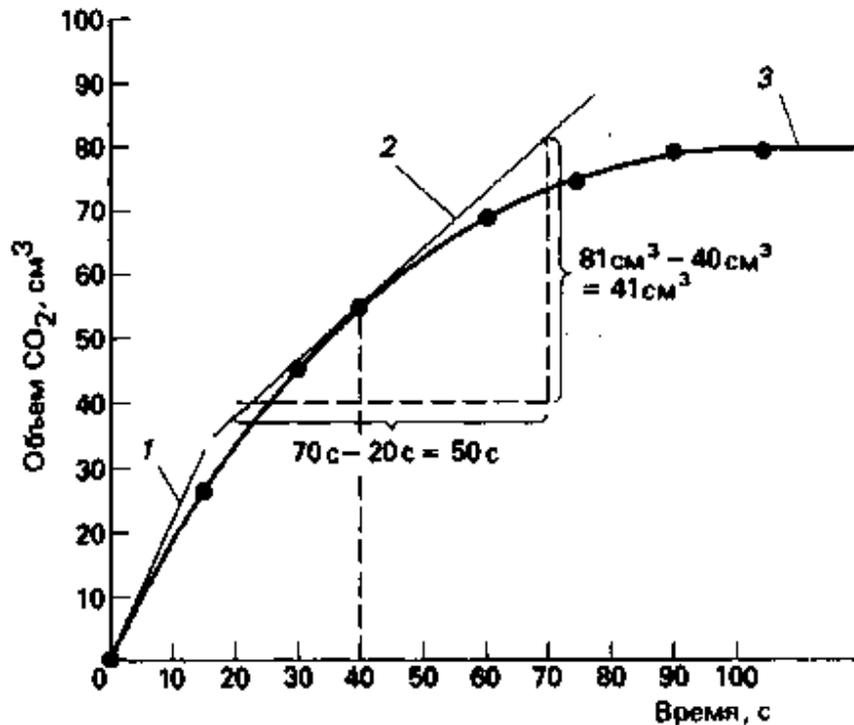


Рис. 8.2. Кривая скорости реакции между разбавленной соляной кислотой и мраморной крошкой: 1 – касательная в начальный момент реакции; 2 – касательная в момент реакции спустя 40 с после начала; 3 – затухание реакции

Пример. Пользуясь кривой скорости реакции, показанной на рис. 8.2, вычислим скорость реакции через 40 с после ее начала.

Решение. На графике показана касательная к кривой скорости в точке, соответствующей 40 с от момента начала реакции. Несложное геометрическое построение, выполненное на графике, показывает, что тангенс угла наклона $= 41 \text{ см}^3/50 \text{ с}$.

Следовательно, скорость образования CO_2 через 40 с после начала реакции равна $0,82 \text{ см}^3/\text{с}$.

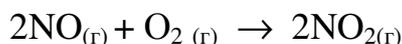
Методы измерения скорости реакции

Выше было показано, что скорость реакции между разбавленной соляной кислотой и мраморной крошкой можно определить при помощи графика зависимости объема образующегося CO_2 от времени. Экспериментальные данные, необходимые для изучения скорости реакций, можно получать также путем измерения других величин, например концентрации, давления, угла оптического вращения, интенсивности поглощения

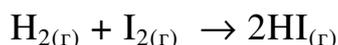
света либо других форм излучения, электропроводности.

Ниже описаны некоторые экспериментальные методы, используемые для получения данных о скоростях протекания химических реакций.

Физические методы. При исследовании газовых реакций часто проводятся измерения давления или объема газа. Однако такие измерения имеют смысл, лишь если число молей газообразных реагентов отличается от числа молей газообразных продуктов. Если же число молей газообразных реагентов совпадает с числом молей газообразных продуктов, в результате реакции не происходит изменений давления. Это следует из закона Авогадро. В приведенной ниже реакции на три моля газообразных реагентов приходится два моля газообразных продуктов. Это позволяет проследивать скорость протекания данной реакции, измеряя давление или объем газообразной системы:

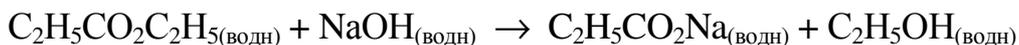


Однако в реакции между водородом и иодом не происходит изменения объема:



Поэтому скорость этой реакции нельзя определить данным методом.

Методы химического анализа. Экспериментальные данные о скорости реакций во многих случаях можно получать, отбирая небольшие образцы реакционной смеси и анализируя их. Этот метод может использоваться, например, для измерения скорости омыления этилацетата



Через равные промежутки времени по мере протекания этой реакции из реакционной смеси берут образец и титруют его кислотой. Это позволяет определять концентрации гидроксида натрия в реакционной смеси в ходе реакции.

Оптические методы. Если реагент либо продукт поглощает электромагнитное излучение, за ходом реакции можно следить, измеряя интенсивность поглощения излучения. Поглощение ультрафиолетового или инфракрасного излучения часто используется для изучения скорости протекания органических реакций. Если в реакции принимают участие окрашенные соединения, то можно использовать колориметр, позволяющий измерять интенсивность окраски. Интенсивность окраски соединения или количество поглощаемого им излучения пропорциональны концентрации этого соединения.

Если в реакции принимает участие оптически активное соединение, это позволяет следить за скоростью реакции с помощью поляриметра. Поляриметр позволяет измерять угол оптического вращения. Этот метод осо-

бенно удобен для исследования скорости реакций с участием сахаров.

Электрохимические методы. Измерение скорости многих неорганических и органических реакций удобно проводить, наблюдая изменения электропроводности реакционной смеси в ходе реакции. Этот метод может использоваться, например, для измерения скорости омыления этилацетата (см. выше). Два инертных электрода, подключенные к прибору для измерения электропроводности, погружают в реакционную смесь (рис. 8.3). В рассматриваемом случае электропроводность почти полностью обусловлена гидроксидом натрия, поскольку он является единственным сильным электролитом в реакционной смеси. По мере протекания реакции происходит потребление гидроксида натрия и, следовательно, уменьшение электропроводности раствора. Преимущество этого метода над методом титрования заключается в том, что он избавляет от необходимости брать образцы из реакционной смеси.

Порядок реакции и константы скорости

Если опустить тлеющую лучину в цилиндр или пробирку с кислородом, она ярко вспыхивает. Это показывает, что внезапное увеличение концентрации кислорода приводит к столь же внезапному возрастанию скорости горения. И наоборот, если уменьшить концентрацию хотя бы одного из реагентов, скорость реакции тоже уменьшится. В предыдущем разделе было указано, что начальная скорость реакции обычно является максимальной. Затем, по мере протекания реакции, ее скорость уменьшается.

Эксперименты показывают, что скорость реакции зависит от концентрации c реагентов:

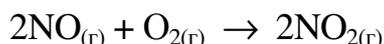
$$\text{Скорость реакции} = f(c^n),$$

где n – постоянная, называемая *порядком реакции*. Порядок реакции указывает конкретную зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Он представляет собой постоянную, которую можно определить только экспериментально.

Приведенное выше соотношение позволяет получить *кинетическое уравнение реакции*:

$$\text{Скорость реакции} = kc^n,$$

в котором коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости*. В качестве примера рассмотрим реакцию:



Ее экспериментальное исследование показывает, что скорость реакции пропорциональна величинам $[\text{NO}]^2$ и $[\text{O}_2]$. Таким образом, рассматриваемая реакция характеризуется кинетическим уравнением:

$$\text{Скорость реакции} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] .$$

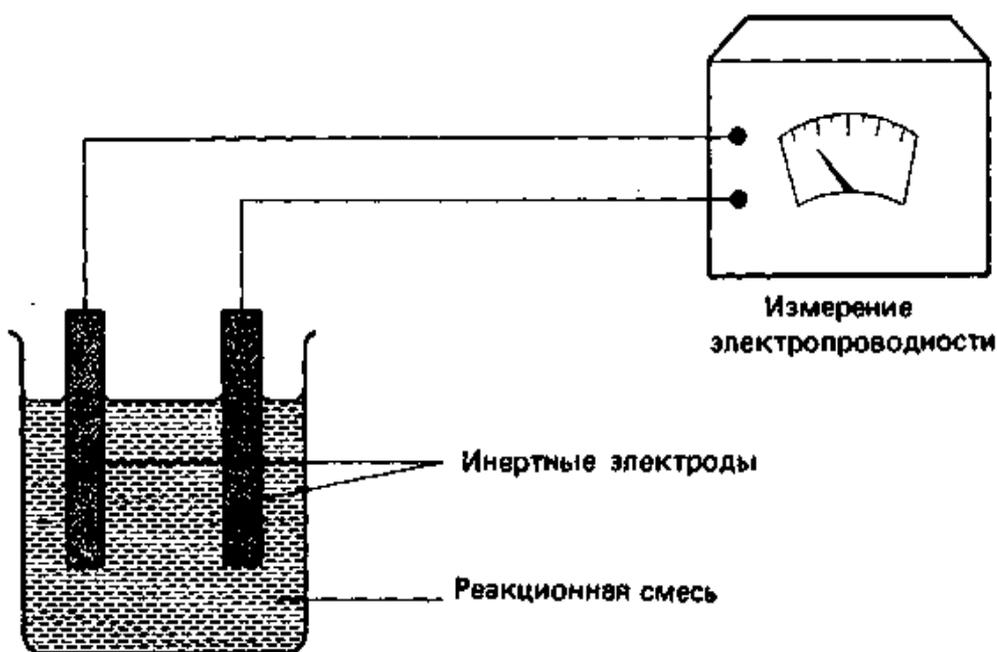


Рис. 8.3. Измерение скорости реакции по изменению электропроводности раствора

Эта реакция имеет *первый порядок* по кислороду, *второй порядок* по монооксиду азота и суммарный порядок, равный трем. Следовательно, *порядок реакции* по какому-либо реагенту определяется показателем степени, в который входит концентрация данного реагента в кинетическое уравнение реакции. *Полный (суммарный) порядок* реакции определяется суммой этих показателей степеней.

В общем случае можно записать так:

$$\text{Скорость реакции} = k [A]^m [B]^n.$$

Порядок реакции равен m по реагенту А, n по реагенту В, и полный порядок реакции равен $m + n$.

Зная порядок реакции, можно предсказать, как она должна протекать.

Газовые реакции. Скорость газовой реакции зависит от парциальных давлений реагентов. По мере уменьшения их парциальных давлений скорость реакции тоже уменьшается. Парциальное давление газа эквивалентно его концентрации. Поэтому в исследованиях химической кинетики термины «концентрация» и «парциальное давление» часто используются в одном и том же смысле.

Единицы измерения констант скорости реакции. Эти единицы измерения (размерности) выводятся из кинетического уравнения реакции.

Поэтому они зависят от порядка реакции. В табл. 8.2 указаны размерности констант скорости для реакций первого и второго порядков.

Т а б л и ц а 8.2

Размерность констант скорости

Порядок реакции	Размерность константы скорости
Первый	с^{-1}
Второй	$\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

Экспериментальное определение порядка реакции и константы скорости

Для определения порядка реакции и ее константы скорости могут использоваться различные методы. Мы начнем с рассмотрения того, как определяют эти величины, анализируя экспериментальные данные.

Определение кинетических характеристик реакции из анализа экспериментальных данных. В табл. 8.3 приведены некоторые экспериментально определенные кинетические данные реакции:



Т а б л и ц а 8.3

Зависимость начальной скорости реакции от концентрации N_2O_5

для реакции $2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})} \rightarrow 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$

Начальная скорость, $\text{моль} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	$[\text{N}_2\text{O}_5]$, $\text{моль} / \text{дм}^3$
0,016	0,010
0,032	0,020
0,064	0,040

Из этих данных видно, что при увеличении концентрации исходного вещества в два раза скорость реакции тоже увеличивается вдвое. Следовательно,

$$\text{Скорость реакции} \approx [\text{N}_2\text{O}_5]^1 .$$

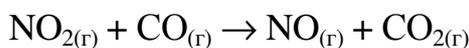
Значит, реакция имеет первый порядок, и ее кинетическое уравнение можно представить в виде:

$$\text{Скорость реакции} = k [\text{N}_2\text{O}_5]^1 .$$

Константу скорости этой реакции можно определить, подставляя любую пару соответствующих друг другу экспериментальных данных из табл. 8.4 в кинетическое уравнение реакции, например,

$$k = \frac{\text{Скорость реакции}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{0,032 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}}{0,020 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}} = 1,6 \text{ ч}^{-1}.$$

В табл. 8.4 указаны некоторые экспериментальные данные о протекании при 325°C следующей реакции:



Т а б л и ц а 8.4

Зависимость начальной скорости реакции
 $\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ от концентрации NO_2

Эксперимент	Начальная скорость, моль·дм ⁻³ ·с ⁻¹	$[\text{NO}_2]$, моль/дм ³
1	0,010	0,15
2	0,040	0,30
3	0,16	0,60
4	0,32	0,90

Согласно данным в первом эксперименте,

$$\text{Скорость реакции (эксп. 1)} = k [\text{NO}_2 (\text{эксп. 1})]^n,$$

а согласно данным во втором эксперименте,

$$\text{Скорость реакции (эксп. 2)} = k [\text{NO}_2 (\text{эксп. 2})]^n.$$

Отсюда следует, что:

$$\frac{\text{Скорость реакции (эксп. 2)}}{\text{Скорость реакции (эксп. 1)}} = \left(\frac{[\text{NO}_2 (\text{эксп. 2})]}{[\text{NO}_2 (\text{эксп. 1})]} \right)^n$$

Подставляя в это уравнение численные значения, соответствующие каждому из двух экспериментов, получим:

$$\frac{0,040 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}}{0,010 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}} = \left(\frac{0,30 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}}{0,15 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}} \right)^n \text{ или } 4 = 2^n$$

Отсюда следует, что $n = 2$. Значит, обсуждаемая реакция имеет второй порядок. Чтобы получить константу скорости, достаточно подставить любую пару соответствующих друг другу экспериментальных данных в кинетическое уравнение реакции, например,

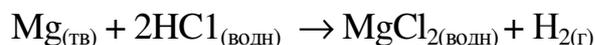
$$k = \frac{\text{Скорость реакции}}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,040 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}}{(0,30 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3})^2} = 0,44 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$$

Следует упомянуть о некоторых реакциях, скорость которых не за-

висит от времени на протяжении длительного периода, например, в случае гидролиза целлюлозы или белков минеральными кислотами. В этом случае говорят о *нулевом порядке* реакции. Размерность такой реакции будет равна концентрации образующегося продукта или израсходованного реагента в единицу времени, т.е. $c_{\text{пр}}$ или $c_{\text{реак.}}/c$ (мин или час).

Определение кинетических характеристик реакции из анализа кривой скорости

Метод определения кинетических характеристик реакции из анализа экспериментальных данных не всегда позволяет определить порядок реакции и, следовательно, константу ее скорости. В табл. 8.5 приведены некоторые данные, полученные из анализа кривой скорости для реакции между магнием и соляной кислотой (рис. 8.5):



Т а б л и ц а 8.5

Экспериментальные данные о скорости реакции между магнием и разбавленной соляной кислотой

Скорость реакции, моль/дм ⁻³ ·с ⁻¹	[HCl], моль/дм ³
0,004	0,50
0,011	0,80
0,022	1,10
0,034	1,40

Скорость реакции при заданной концентрации определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой скорости в точке, соответствующей этой концентрации. В качестве примера на рис. 8.5 показана касательная к кривой скорости в точке, соответствующей концентрации [HCl] = 0,8 моль/дм³.

Анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 8.5, не позволяет сделать вывод о порядке рассматриваемой реакции. Ее порядок можно найти путем построения графика зависимости скорости реакции от [HCl]ⁿ при различных значениях *n*, например:

1) зависимость скорости реакции от [HCl]¹ (см. рис. 8.6);

- 2) зависимость скорости реакции от $[\text{HCl}]^2$ (см. рис. 8.7);
 3) зависимость скорости реакции от $[\text{HCl}]^3$ (см. рис. 8.8).

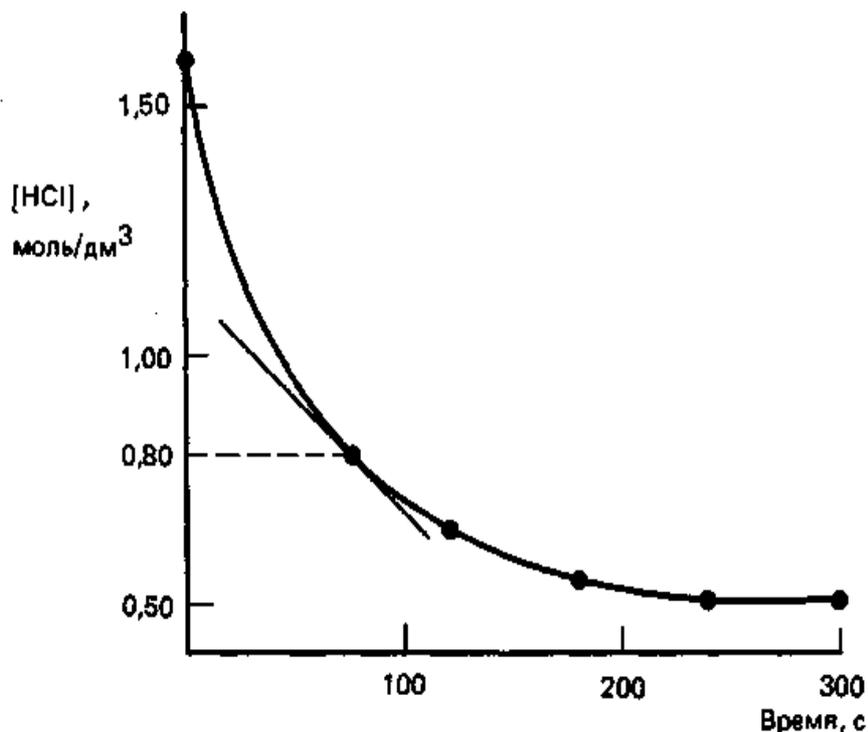


Рис. 8.5. Кривая скорости реакции между магнием и разбавленной соляной кислотой

Истинный порядок реакции указывает тот график, который имеет линейную форму. Совершенно очевидно, что этому условию удовлетворяет график, изображенный на рис. 8.7, но не графики на рис. 8.6 и 8.8. Следовательно, рассматриваемая реакция имеет второй порядок.

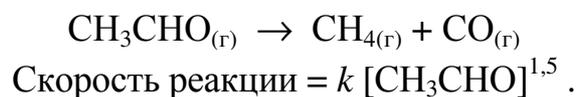
Константу скорости данной реакции можно, как обычно, получить, подставляя любую пару соответствующих друг другу экспериментальных данных в кинетическое уравнение реакции:

$$\text{Скорость реакции} = k[\text{HCl}]^2 .$$

Реакции с нецелочисленным порядком

Методы определения кинетических характеристик реакции из анализа экспериментальных данных кривой скорости реакции пригодны для

определения порядка и констант скорости лишь тех реакций, которые имеют целочисленный порядок, например, $n = 1, 2$ или 3 . Однако некоторые реакции имеют нецелочисленный порядок или нулевой порядок. Например, реакция разложения уксусного альдегида в газовой фазе при 720 K имеет порядок $1,5$:



Для определения порядка таких реакций приходится строить график зависимости скорости реакции от концентрации в логарифмических координатах, т.е. график зависимости $\lg(\text{скорость})$ от $\lg(\text{концентрация})$. Если кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$\text{Скорость реакции} = kc^n,$$

то, логарифмируя его, получим

$$\lg(\text{скорость реакции}) = \lg k + n \lg c.$$

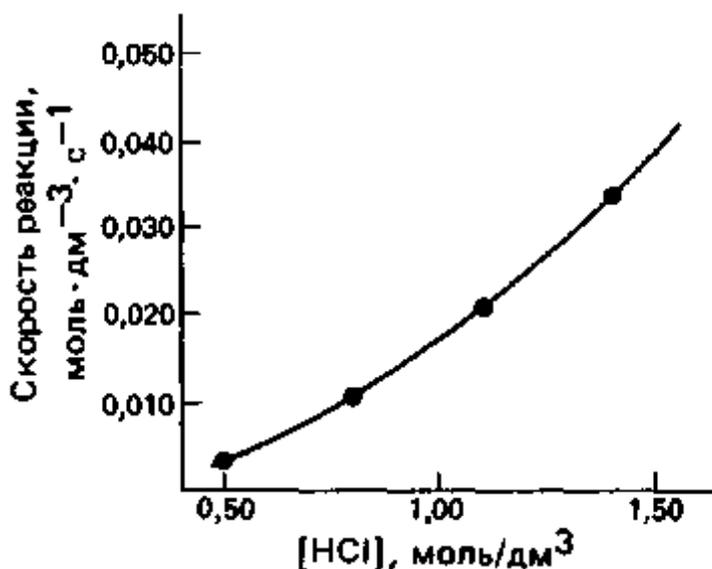


Рис. 8.6. Изменение скорости реакции в зависимости от $[\text{HCl}]$

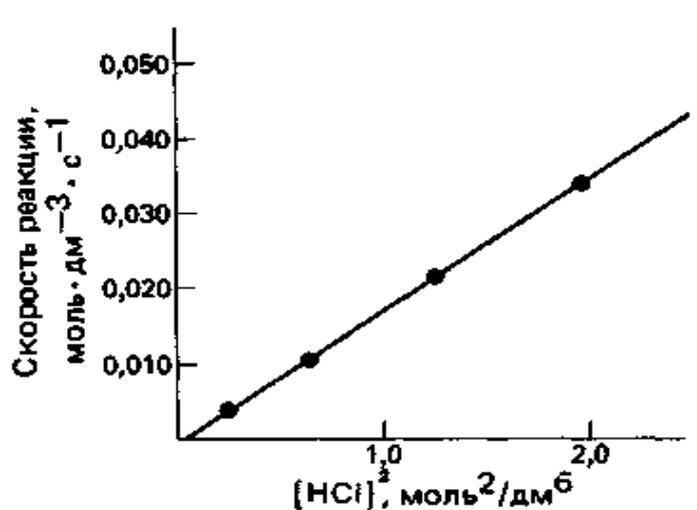


Рис. 8.7. Изменение скорости реакции в зависимости от $[HCl]^2$

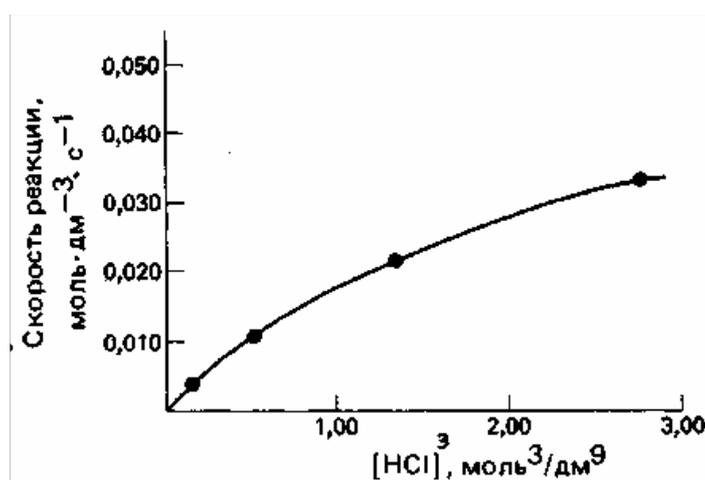


Рис. 8.8. Изменение скорости реакции в зависимости от $[HCl]^3$

График зависимости \lg (скорость) от $\lg c$ должен иметь вид прямой линии, тангенс угла наклона которой к оси концентраций равен порядку реакции n . Отрезок оси скорости, отсекаемый в точке ее пересечения с графиком (в точке, где $\lg c = 0$), дает значение $\lg k$.

Метод интегрирования кинетического уравнения

Кинетическое уравнение любой реакции можно представить в общем виде как:

$$-dc/dt = kc^n.$$

Величина dc/dt определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой скорости реакции в соответствующей точке. Поскольку в процессе

реакции происходит уменьшение концентрации реагентов, производная концентрации по времени должна быть отрицательной величиной. Однако скорость реакции, по определению, всегда положительная величина. Поэтому в кинетическое уравнение реакции включен знак минус, обеспечивающий положительное значение скорости реакции.

Рассмотрим теперь кинетическое уравнение общего вида для реакции первого порядка:

$$-dc/dt = kc.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\ln c = \ln c_0 - kt,$$

где $\ln c$ – натуральный логарифм концентрации, а c_0 – исходная концентрация в момент времени $t = 0$. Если реакция имеет первый порядок, график зависимости $\ln c$ от времени t должен иметь вид прямой линии, тангенс угла наклона которой равен k . Длина отрезка оси ординат, отсекаемого в точке $t = 0$, дает значение $\ln c_0$.

Рассмотрим теперь кинетическое уравнение общего вида для реакции второго порядка:

$$-dc/dt = kc^2.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$1/c = 1/c_0 + kt.$$

Если реакция имеет второй порядок, график зависимости величины $1/c$ от t должен иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, равным k . В этом случае отрезок, отсекаемый графиком на оси ординат, дает значение $1/c_0$.

Если построить для изучаемой реакции оба графика и установить, какой из них линейен, можно определить, первый или второй порядок имеет реакция, а также определить константу скорости этой реакции.

Период полупревращения

Период полупревращения – это время, необходимое для того, чтобы исходная концентрация реагента уменьшилась вдвое. Измерение периода полупревращения приносит большую пользу при исследованиях порядка реакции. Например, в реакциях первого порядка период полупревращения $t_{1/2}$ связан с константой скорости k простым соотношением:

$$t_{1/2} = 0,693 / k.$$

Зависимость константы скорости реакции от температуры.

Уравнение Аррениуса

В качестве приближенного правила можно запомнить, что скорость любой химической реакции становится вдвое больше при повышении

температуры на каждые 10 К. Это правило позволяет предположить, что между скоростью реакций и температурой должна существовать экспоненциальная зависимость. Точное соотношение между скоростью реакций и температурой впервые установил Аррениус в 1889 г. Это соотношение, получившее название *уравнения Аррениуса*, имеет вид:

$$k = A e^{-E_a/RT},$$

где k – константа скорости реакции; A – постоянная, характеризующая каждую конкретную реакцию (константа Аррениуса); E_a – еще одна постоянная, характерная для каждой реакции и называемая *энергией активации*; R – газовая постоянная и T – абсолютная температура в Кельвинах. Отметим, что это уравнение связывает температуру не со скоростью реакции, а с константой скорости.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT.$$

Если перейти от натуральных логарифмов к десятичным, последнее соотношение сводится к виду:

$$\lg k = \lg A - E_a/2,303 RT.$$

Именно эта форма уравнения Аррениуса наиболее употребительна.

Для определения констант A и E_a , характеризующих конкретную реакцию, строят график зависимости $\lg k$ от величины $1/T$. (Напомним, что температура должна быть выражена в абсолютной шкале.) Тангенс угла наклона графика к оси абсцисс дает величину $E_a/2,303RT$. Для определения константы Аррениуса A следует подставить в уравнение Аррениуса все остальные известные значения.

Пример. В табл. 8.6 указаны константы скорости, полученные при разных температурах для реакции:



Определим: а) энергию активации и б) константу Аррениуса для этой реакции.

Т а б л и ц а 8.6

Экспериментальные данные о скорости разложения
оксида азота (V) N_2O_5

Температура, °С	Константа скорости, с ⁻¹
10	$3,83 \cdot 10^{-6}$
20	$1,71 \cdot 10^{-5}$
30	$6,94 \cdot 10^{-5}$
40	$2,57 \cdot 10^{-4}$
50	$8,78 \cdot 10^{-4}$

Решение. а) Для определения энергии активации построим график зависимости величины $\lg(k, \text{с}^{-1})$ от $1/T(\text{К}^{-1})$. Для этого сначала преобразуем данные, приведенные в табл. 8.6, в форму, удобную для построения графика. Результат показан в табл. 8.7.

Т а б л и ц а 8.7

Данные о разложении оксида азота (V) N_2O_5 ,
необходимые для построения графика Аррениуса

$T^{-1}, \text{К}^{-1}$	$\lg k (\text{с}^{-1})$
0,00353	- 5,42
0,00341	- 4,77
0,00330	- 4,16
0,00319	- 3,59
0,00309	- 3,06

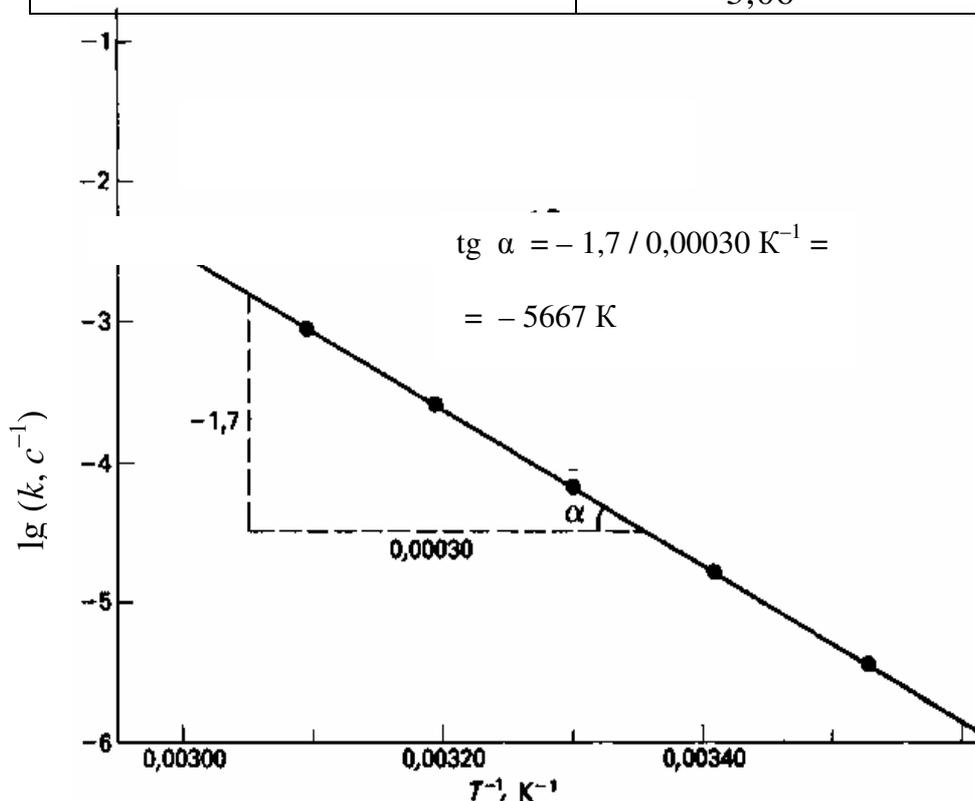


Рис. 8.9. График Аррениуса для реакции термического разложения оксида азота (V)

График, построенный при помощи этих данных, показан на рис. 8.9. Из этого графика видно, что тангенс угла наклона = -5667 К .

Из уравнения Аррениуса в логарифмической форме следует, что:

$$\text{Тангенс угла наклона} = -E_a / 2,303RT.$$

Газовая постоянная R имеет значение $0,008314 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Отсюда: $E_a = 2,303 (0,008314 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) (5667 \text{ К}) = 108,5 \text{ кДж/моль}$.

б) Константу Аррениуса можно получить непосредственно из логарифмической формы уравнения Аррениуса, если представить ее в виде $\lg A = \lg k + E_a/2,303RT$.

В это уравнение можно подставить значение k , соответствующее любой температуре. Например, используя значение k при 30°C , находим:

$$\lg A = -4,16 + \frac{108,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}{2,303(0,008314 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(303,2 \text{ К})} = 1453$$

$$A = 3,39 \cdot 10^{14} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Почему важно исследовать влияние температуры на скорость химических реакций

Температура оказывает заметное влияние на сложные биологические и химические процессы, протекающие в растениях и организмах животных. В качестве примера укажем на влияние температуры на скорость дыхания, которое имеет важное значение в медицине. Во время некоторых хирургических операций тело пациента подвергают охлаждению, чтобы замедлить протекание метаболических процессов, понизить скорость циркуляции крови и частоту дыхания.

Температура оказывает также заметное влияние на биохимические процессы, протекающие в пище при ее хранении или в ходе ее приготовления. Скорость порчи пищевых продуктов может быть понижена разными способами, включая замораживание, использование консервантов, как, например, сорбиновой кислоты, диоксида серы или нитритов, а также соблюдением надлежащих условий хранения. Так, свежесть и аромат чая зависят от содержания в нем ряда химических веществ, принадлежащих к группе флавинов. При хранении чая содержание в нем флавинов постепенно уменьшается. Скорость разрушения флавинов в чае приблизительно в равной мере зависит от влажности и температуры.

Оптимальная эффективность многих технологических химических процессов тоже зависит от температуры. В качестве примера укажем на вторую стадию контактного процесса получения серной кислоты.



Поскольку эта реакция экзотермична, выход триоксида серы можно повысить, понижая температуру. Однако понижение температуры приводит к замедлению процесса. Поэтому необходимо найти оптимальный баланс между выходом и скоростью реакции. Это достигается путем проведения данной стадии процесса при температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$ и использовании катализатора – оксида ванадия (V).

Температура влияет не только на скорость химических реакций; она может влиять и на путь протекания реакции. Например, при нагревании нитрата аммония не выше 200°C происходит следующая реакция, которая протекает с умеренной скоростью: $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$.

Эта реакция часто используется для получения N_2O в лабораторных условиях. Однако если нагревать нитрат аммония до высоких температур в замкнутом объеме, происходит следующая взрывная реакция:

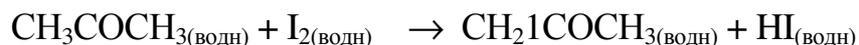


Таким образом, термическое разложение нитрата аммония может протекать, в зависимости от температуры, двумя совершенно различными путями. В следующих разделах будет показано, как экспериментальное определение скоростей реакций позволяет предсказать путь и механизм протекания химической реакции.

Механизмы протекания и катализ химических реакций

Химическая реакция может протекать не в одну стадию, а в несколько последовательных индивидуальных стадий. Такая последовательность стадий реакции называется *механизмом реакции*. О механизме химической реакции обычно удается сделать выводы на основании экспериментальных данных о скорости ее протекания, а также на основании экспериментального обнаружения в реакционной смеси неустойчивых (короткоживущих) частиц, которые не представлены в стехиометрическом уравнении реакции. Эти короткоживущие частицы называются *интермедиатами* (промежуточными продуктами) *реакции*.

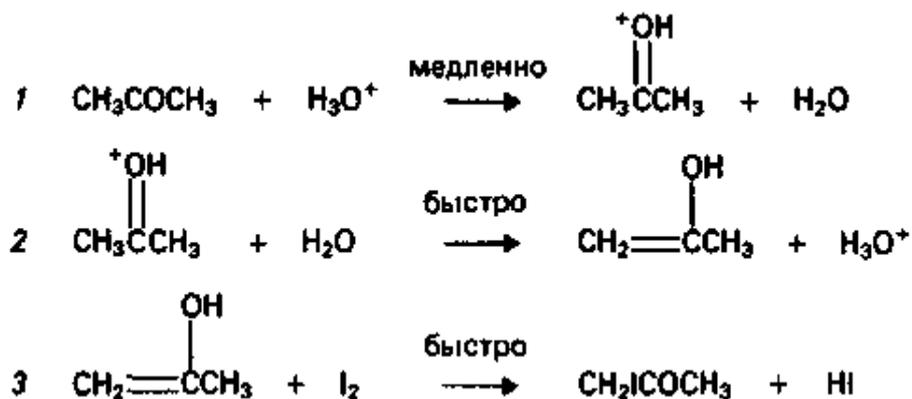
Рассмотрим, например, реакцию иодирования пропанона в кислом растворе. Полное стехиометрическое уравнение этой реакции имеет вид:



На основании экспериментальных данных установлено, что кинетическое уравнение этой реакции имеет вид:

$$\text{Скорость реакции} = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Отметим, что кинетическое уравнение реакции не зависит от концентрации иода. Таким образом, кинетическое уравнение не соответствует полному стехиометрическому уравнению реакции. Это можно объяснить, если предположить, что реакция протекает по следующему трехстадийному механизму:



Поскольку самой медленной является первая стадия реакции, она и определяет общую скорость всей реакции, иначе говоря, лимитирует (ограничивает) общую скорость реакции. Поэтому она называется *лимитирующей* или *скоростьюопределяющей* стадией. Лимитирующая стадия – всегда самая медленная стадия реакции. Интермедиатами данной реакции с трехстадийным механизмом являются следующие частицы:



Молекулярность реакции

Число химических частиц, принимающих участие в одной стадии механизма реакции, называется *молекулярностью* данной стадии.

Стадия реакции, в которой участвует всего одна реагирующая частица, называется *мономолекулярной* стадией.

Стадия реакции, в которой принимают участие две реагирующие частицы, называется *бимолекулярной* стадией.

Стадия реакции, в которой принимают участие сразу три реагирующие частицы, называется *тримолекулярной* стадией.

В приведенном выше примере все три стадии реакции являются бимолекулярными. Молекулярность реакции не следует путать с полным порядком реакции. Реакция, имеющая полный первый порядок, может протекать через целую последовательность мономолекулярных и бимолекулярных стадий.

Теория столкновений

Теория столкновений была развита в рамках кинетической теории газов для объяснения зависимости скорости реакций от концентрации реагентов и температуры. Эта теория основана на трех важнейших постулатах:

1. Протекание реакций обусловлено столкновениями между реагирующими частицами.

2. Каждое столкновение может приводить к реакции только в том случае, если его энергия превосходит некоторую минимальную энергию.

3. Каждое столкновение приводит к реакции только в том случае, если сталкивающиеся частицы определенным образом ориентированы одна по отношению к другой.

Теория столкновений не обязательно должна применяться к тем реагирующим частицам, которые представлены в стехиометрическом уравнении реакции. Как мы уже видели, стехиометрическое уравнение описывает только результирующую реакцию. Механизм реакции может включать целый ряд стадий. Теория столкновений применяется только к одной конкретной стадии реакции.

Концентрация и теория столкновений

Выше было указано, что скорость химической реакции обычно возрастает при увеличении концентрации одного или нескольких реагентов. Теория столкновений объясняет это тем, что при возрастании концентрации должна увеличиваться частота столкновений частиц. А с возрастанием частоты столкновений должна увеличиваться и вероятность тех столкновений, которые обладают достаточной энергией для осуществления реакции.

Пример. Рассмотрим механизм разложения N_2O_5 .

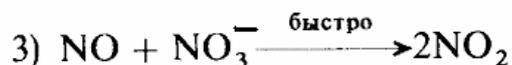
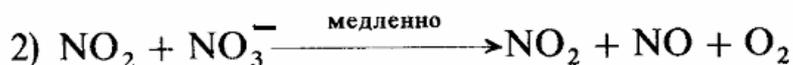
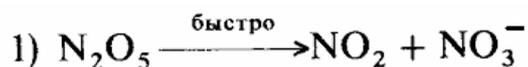
Полное стехиометрическое уравнение: $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$.

Экспериментальные данные:

Скорость реакции = $k [N_2O_5]$.

В реакционной смеси обнаружены частицы NO и NO_3^- .

Предполагаемый механизм:



1-я стадия является мономолекулярной, а 2-я и 3-я стадии бимоле-

кулярные. Самая медленная 2-я стадия, и, следовательно, она и является лимитирующей (*скоростьюопределяющей*) стадией.

На основании проведения довольно сложных математических выкладок можно показать, что предложенный механизм реакции приводит к кинетическому уравнению:

$$\text{Скорость реакции} = k [\text{N}_2\text{O}_5].$$

Указанные математические выкладки основаны на использовании приближения стационарных концентраций. Это приближение в свою очередь основано на предположении, что через некоторое время после начала реакции устанавливается равенство:

$$\begin{aligned} \text{Скорость образования интермедиатов реакции} &= \\ &= \text{Скорость расщепления интермедиатов реакции.} \end{aligned}$$

В рассматриваемом примере интермедиатами реакции являются NO и NO_3^- .

Температура и теория столкновений

Ранее уже говорилось о том, что молекулы газа обладают различной кинетической энергией, причем при каждой температуре существует вполне определенное распределение молекул по кинетической энергии, которое называется распределением *Максвелла-Больцмана*. По мере повышения температуры распределение смещается в сторону более высоких энергий. Кривую распределения Максвелла-Больцмана можно представить в виде зависимости между энергией столкновений и *частотой столкновений*. Частота столкновений представляет собой среднее число столкновений за единицу времени в единице объема при заданной кинетической энергии относительного поступательного движения вдоль прямой линии, соединяющей центры сталкивающихся молекул (рис. 8.11). Частоту столкновений можно вычислить из простой кинетической теории.

Проведем через кривую распределения вертикальную линию, указывающую минимальную энергию столкновений, необходимую для осуществления реакции.

Площадь, ограниченная этой линией, кривой распределения и горизонтальной осью (на рис. 8.11 эта площадь заштрихована), соответствует вероятности того, что энергия столкновения превосходит минимальную энергию, необходимую для осуществления реакции.

Сопоставляя кривые распределений, соответствующих разным температурам, можно убедиться, что по мере повышения температуры заштрихованная площадь под кривой распределения увеличивается. Это показывает, что по мере повышения температуры частота столкновений с энергией, превышающей минимальную энергию, тоже возрастает. Следовательно, должна возрастать и скорость реакции.

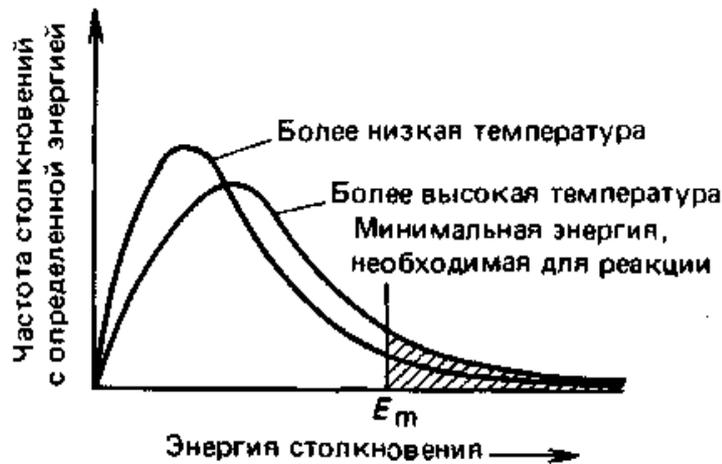


Рис. 8.11. Распределение Максвелла–Больцмана по кинетической энергии молекул при двух разных температурах

Вывод уравнения Аррениуса

Теория столкновений позволяет установить математическое соотношение между скоростью реакции и частотой столкновений, а также вероятностью того, что энергия столкновения E превосходит минимальную энергию E_m , необходимую для осуществления реакции. Это соотношение имеет вид:

Скорость реакции = (Частота столкновений) • (Вероятность того, что $E > E_m$).

Из этого соотношения можно вывести следующее уравнение:

$$k = PZe^{-E/RT},$$

где k – константа скорости реакции; P – стерический фактор, имеющий значение от 0 до 1 и соответствующий той части сталкивающихся молекул, которые имеют необходимую взаимную ориентацию при столкновении; Z – число столкновений, которое связано с частотой столкновений; E_a – энергия активации, соответствующая минимальной энергии столкновений, которую должны иметь реагирующие молекулы; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Два множителя, P и Z , можно объединить в одну постоянную A , которую называют предэкспоненциальным множителем или константой Аррениуса. В результате получается известное уравнение Аррениуса, с которым мы уже познакомились в предыдущем разделе:

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

Теория переходного состояния

Теория переходного состояния рассматривает реагирующие молекулы как единую систему. Она подробно исследует изменения геометриче-

ского расположения атомов в этой системе по мере того, как в ней происходит превращение реагентов в продукты. Геометрическое положение атомов в такой молекулярной системе называется *конфигурацией*. По мере того, как конфигурация реагентов превращается в конфигурацию продуктов, происходит постепенное возрастание потенциальной энергии системы до тех пор, пока она не достигнет максимума. В момент достижения максимума энергии молекулы имеют критическую конфигурацию, которая называется *переходным состоянием* или *активированным комплексом*. Достичь этой критической конфигурации способны лишь те молекулы, которые обладают достаточно полной энергией. По мере того, как конфигурация этого переходного состояния превращается в конфигурацию продуктов, происходит уменьшение потенциальной энергии (рис. 8.12).

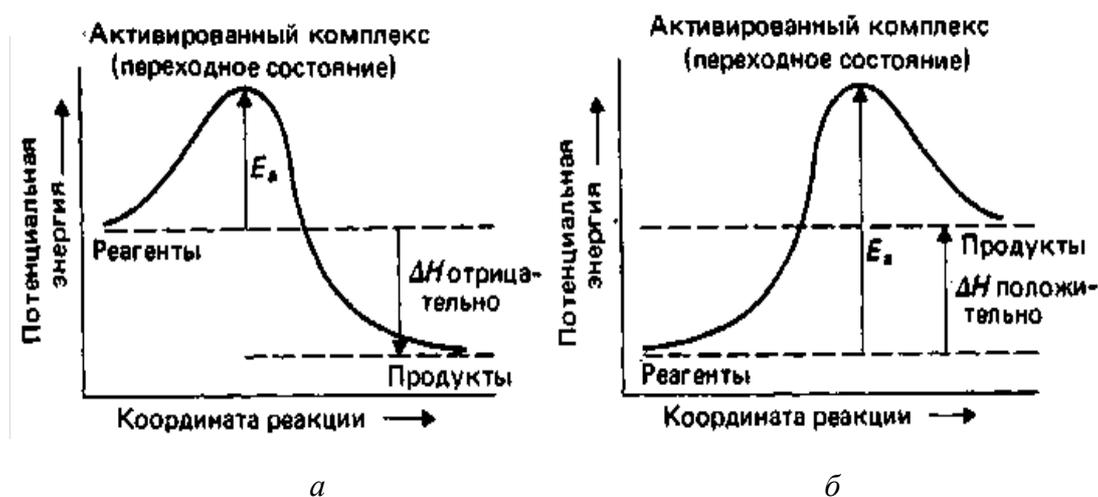


Рис. 8.12. Энергетический профиль реакции – график зависимости потенциальной энергии от координаты реакции: *a* – для экзотермической реакции; *б* – для эндотермической реакции

Координата реакции на этих двух диаграммах представляет изменения в геометрическом расположении атомов реагирующих молекул, рассматриваемых как единая система, по мере того, как эта система испытывает превращение, начинающееся с конфигурации реагентов, переходящее в критическую конфигурацию и завершающееся конфигурацией продуктов. Если в реакции образуются интермедиаты, то возникновению каждого интермедиата соответствует минимум на графике зависимости потенциальной энергии от координаты реакции (рис. 8.13).

Теория переходного состояния может использоваться для прогнозирования постоянных A и E_a в уравнении Аррениуса. Использование этой теории и современной вычислительной техники позволяет устанавливать точную картину протекания химических реакций на молекулярном уровне.

Катализ

Реакция разложения пероксида водорода с образованием водорода и кислорода самопроизвольно протекает очень медленно:

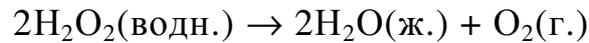


Рис. 8.13. Энергетический профиль реакции (график зависимости потенциальной энергии от координаты реакции), обнаруживающий минимум, который соответствует образованию интермедиата реакции

Однако в присутствии оксида марганца (IV) реакция протекает очень быстро. Оксид марганца (IV) играет роль катализатора этой реакции. *Катализатор* – вещество, которое повышает скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе. Катализаторам свойственны следующие особенности:

- 1) катализатор не влияет на общую стехиометрию реакции;
- 2) катализатор одинаково ускоряет прямую и обратную реакции. Поэтому он увеличивает скорость достижения равновесия. Однако катализатор не изменяет положение равновесия. Это означает, что он не изменяет равновесные концентрации. Следовательно, катализатор не изменяет и выход реакции;

- 3) катализатор влияет на механизм реакции, открывая новый путь протекания реакции. Энергия активации на этом новом пути оказывается ниже прежней (рис. 8.16). В результате оказывается, что большее число реагирующих молекул обладает энергией, необходимой для успешного столкновения. Соответственно этому увеличивается полное число столкновений, приводящих к реакции в единицу времени, а значит, увеличивается и скорость реакции (рис. 8.17).

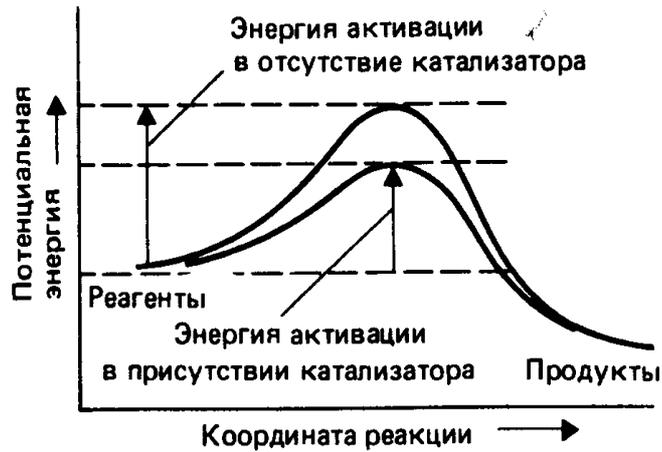


Рис. 8.16. Уменьшение энергии активации реакции с помощью катализатора

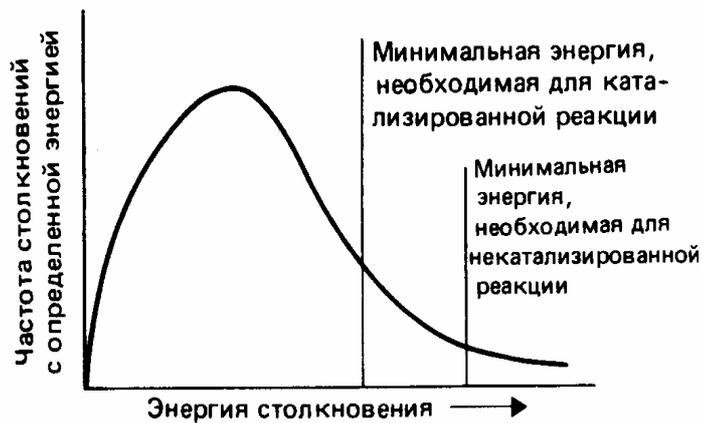


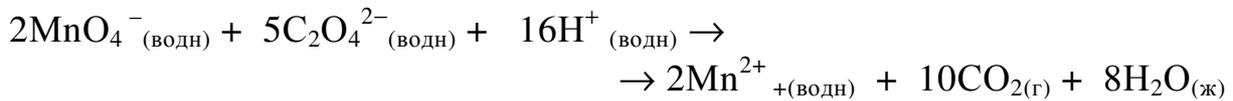
Рис. 8.17. Увеличение частоты столкновений, приводящих к реакции, в присутствии катализатора

4) катализатор может увеличивать скорость одной реакции, но не увеличивать скорость другой, сходной с ней реакции;

5) катализатор принимает химическое участие в реакции. Он расходуется на одной стадии и *регенерируется* на следующей стадии реакции. Таким образом, катализатор может использоваться повторно, не подвергаясь окончательному превращению. Однако, хотя катализатор не подвергается результирующему химическому превращению, он вполне может изменять свое физическое состояние.

Автокатализ

Так называется катализ реакции каким-либо из ее продуктов. Реакция вначале протекает медленно, но по мере образования продуктов она начинает ускоряться. Одним из наиболее широко известных примеров автокатализа является окисление щавелевой кислоты перманганатом калия:



Эта реакция катализируется ионами Mn^{2+} . При комнатной температуре она протекает вначале очень медленно. Однако по мере образования ионов Mn^{2+} реакция постепенно ускоряется. В лабораторных условиях это очень легко проверить, добавляя в реакционную смесь некоторое количество ионов Mn^{2+} в виде раствора сульфата марганца (II). Если это сделать с самого начала, реакция будет сразу же протекать с заметной скоростью.

Теория промежуточных соединений для объяснения действия катализаторов

В 1889 г. Аррениус выдвинул предположение, согласно которому действие катализатора заключается в том, что он образует промежуточное соединение (интермедиат). Можно представить себе, что катализатор (С) вступает в реакцию с реагентом, называемым *субстратом* (S), в результате чего образуется промежуточное соединение CS. Затем это промежуточное соединение разлагается, образуя продукт P и прежний катализатор С:



Таким образом, катализатор расходуется на первой стадии и регенерируется на второй стадии.

Теория промежуточного соединения может быть также применена и к реакциям, в которых участвуют два реагента:



Типы катализаторов

Катализаторы можно подразделить на три типа: гомогенные, гетерогенные и биологические (биокатализаторы, или ферменты). Все эти катализаторы в целом могут рассматриваться как положительные катализаторы,

поскольку они увеличивают скорость реакций. Однако существуют и такие вещества, которые уменьшают скорость химических реакций; они называются *ингибиторами*. Ингибиторы иногда рассматривают как *отрицательные катализаторы*. Механизм их действия вовсе не противоположен механизму действия катализаторов, так как они не повышают энергию активации. Ингибиторы просто препятствуют обычному пути протекания химической реакции, вступая в реакцию с какими-либо промежуточными веществами и удаляя их из реакционной смеси, что затрудняет протекание всей последовательности стадий в многостадийной реакции. Примером ингибитора является глицерин (пропан-1,2,3-триол), который замедляет разложение пероксида водорода. Эта реакция ингибируется также разбавленными кислотами.

Гомогенный катализ

Гомогенный катализ осуществляется, когда катализатор и реагирующая система находятся в одинаковом фазовом состоянии. Для объяснения катализа такого типа обычно привлекаются представления об образовании промежуточного соединения либо интермедиатного радикала или иона, как это можно показать на следующих двух примерах.

Гомогенный катализ в газовой фазе

Примером катализа этого типа может служить каталитическое разложение оксида азота N_2O в газовой фазе. Оксид азота – распространенное анестезирующее средство, известное под названием «веселящий газ». При комнатной температуре он сравнительно инертен, разлагается только при температурах выше 1000 К:



Однако его разложение катализируется следами газообразного хлора, особенно в присутствии света. По-видимому, роль катализатора выполняют радикалы хлора, которые образуются в результате фотолиза газообразного хлора. Предположительно, радикал хлора реагирует с N_2O , образуя промежуточный радикал ClO^\bullet :



Гомогенный катализ в водной фазе

Примеров катализа этого типа очень много. Например, разложение пероксида водорода катализируется ионами иода. Интермедиатным ионом в данном случае является IO^- . Реакция протекает в две стадии:

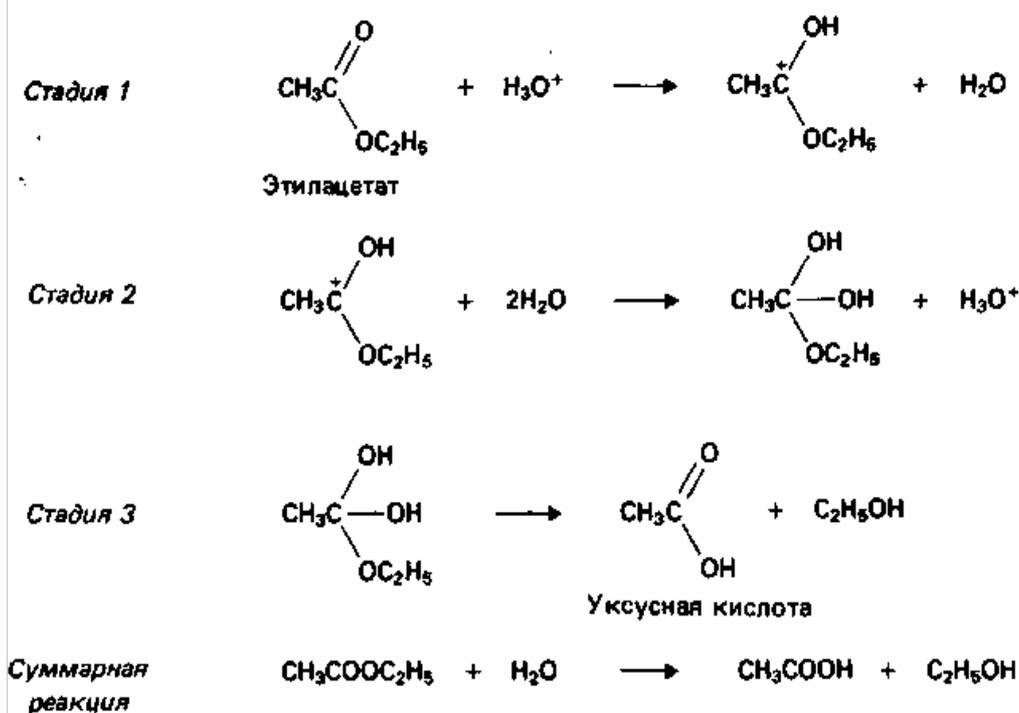
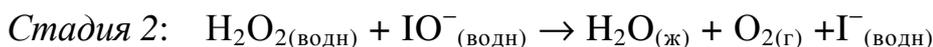


Рис. 8.18. Механизм кислотного гидролиза этилацетата

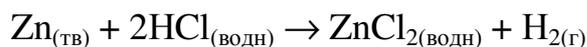
Важные примеры гомогенного катализа – кислотный катализ и основной катализ органических реакций. В процессе кислотного катализа происходит присоединение протона к одному из реагентов с образованием положительно заряженного промежуточного соединения. В процессе основного катализа один из реагентов отдает протон основанию, а сам приобретает отрицательный заряд.

Кислотный катализ и основной катализ играют особо важную роль в органической химии. Один из примеров катализа такого типа – иодирование пропанона в кислом растворе (см. стр. 322). Другой пример – кислый гидролиз сложных эфиров. Механизм такого гидролиза сходен с механизмом иодирования пропанона. Например, кислый гидролиз этилацетата включает много стадий протонирования и депротонирования. На рис. 8.18 показана упрощенная трехстадийная схема этого механизма. По-видимому, основной катализ конденсации пропанона с образованием 4-гидрокси-4-метилпентан-2-она тоже осуществляется в три стадии (рис. 8.19).

Некоторые органические реакции, например, мутаротация глюкозы, катализируются как кислотами, так и основаниями.

Катализ ионами *d*-переходных металлов. Многие окислительно-восстановительные реакции в растворах катализируются ионами *d*-переходных металлов. Например, несколько капель раствора сульфата ме-

ди (II) катализируют реакцию между цинком и соляной кислотой:



Катализ металлоорганическими комплексами. Металлоорганические комплексы часто играют роль промежуточных соединений в различных технологических процессах. Например, окисление этилена C_2H_4 в этаналь (ацетальдегид) CH_3CHO катализируется пропусканием газообразного этилена через водный раствор хлорида палладия (II) и хлорида меди (II). Механизм этой реакции очень сложен и включает образование нескольких промежуточных соединений. Одним из них является $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{PdCl}_2(\text{OH})_2]^-$.

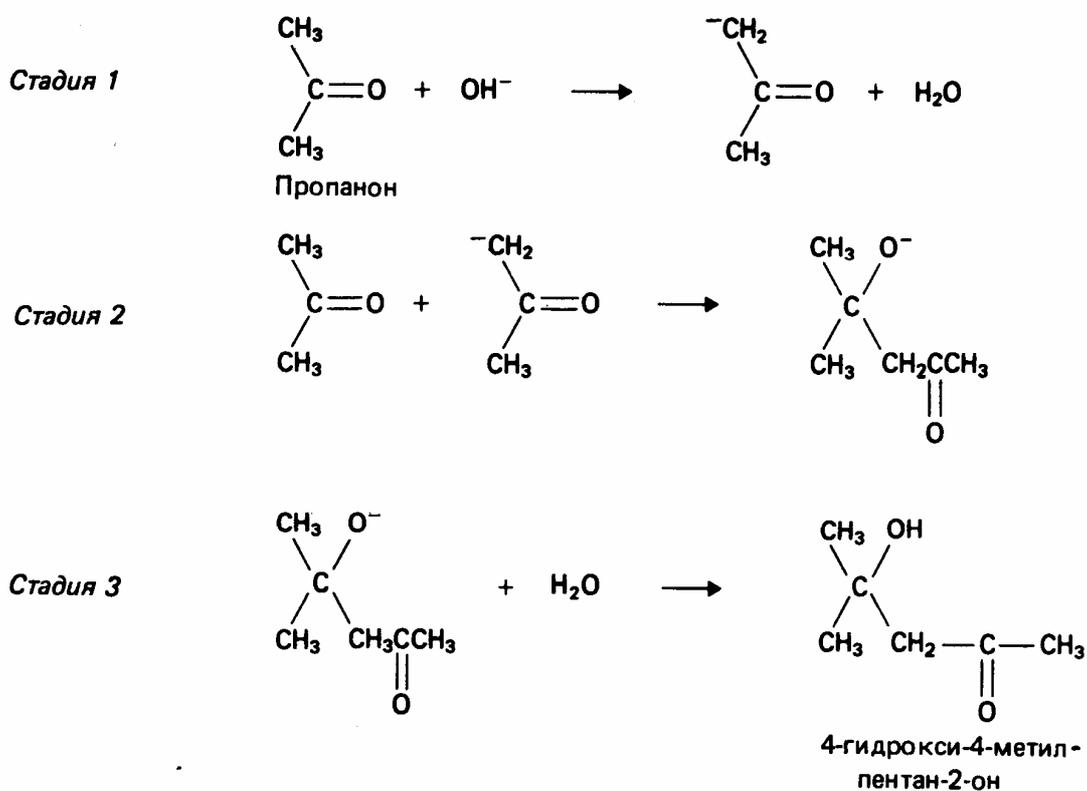


Рис. 8.19. Механизм конденсации пропанона, катализируемой основанием

Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ осуществляется в том случае, когда катализатор и реагирующая система находятся в различных фазовых состояниях.

Для объяснения многих примеров гетерогенного катализа используются представления теории промежуточных соединений. Например, при каталитическом разложении пероксида водорода происходит расщепление, а затем регенерация катализатора – оксида марганца (IV).

Все гетерогенные процессы происходят на *поверхности фазового раз-*

дела. Больше всего изучены те гетерогенные процессы, при которых молекулы газовой фазы реагируют с поверхностью твердого тела. Гетерогенный катализ на твердой поверхности может быть объяснен на основе представлений теории адсорбции.

Адсорбционная теория гетерогенного катализа

Термин *адсорбция* означает накопление молекул на поверхности раздела фаз. Необходимо различать термины адсорбция и *абсорбция*. Последний означает проникновение молекул в объем другого вещества. Различают адсорбцию двух типов. *Физическая адсорбция* происходит, когда молекулы связываются с «активными центрами» на поверхности твердого вещества силами Ван-дер-Ваальса. Химическая адсорбция, или хемосорбция, происходит, когда молекулы связываются с активными центрами на поверхности химическими связями.

Гетерогенный катализ обычно включает как физическую адсорбцию, так и хемосорбцию. Некоторые химики полагают, что механизм гетерогенного катализа включает пять названных ниже стадий, причем все они обратимы.

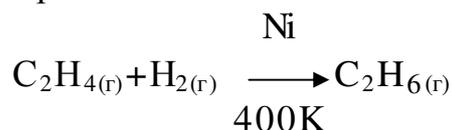
1. *Диффузия.* Реагирующие молекулы диффундируют к поверхности твердого вещества.

2. *Адсорбция.* Реагирующие молекулы сначала подвергаются физической адсорбции на активных центрах поверхности твердого вещества. Затем они хемосорбируются на ней.

3. *Химическая реакция.* Реагирующие молекулы, оказывающиеся рядом друг с другом, вступают в реакцию между собой с образованием продуктов.

4. *Десорбция.* Эта стадия обратна стадии адсорбции. После завершения реакции молекулы продуктов оказываются сначала хемосорбированными на поверхности. Затем они становятся физически адсорбированными на ней и в конце концов высвобождаются с поверхности.

5. *Диффузия.* Молекулы продуктов диффундируют от поверхности. Эти пять стадий схематично представлены на рис. 8.20 на примере каталитического гидрирования этилена с использованием тонкоизмельченного никелевого катализатора:



Отметим, что водород адсорбируется на поверхностных атомах никеля в атомарном виде. Тонкоизмельченное состояние катализатора обеспечивает большую площадь его поверхности и тем самым повышает эффективность его каталитического действия.

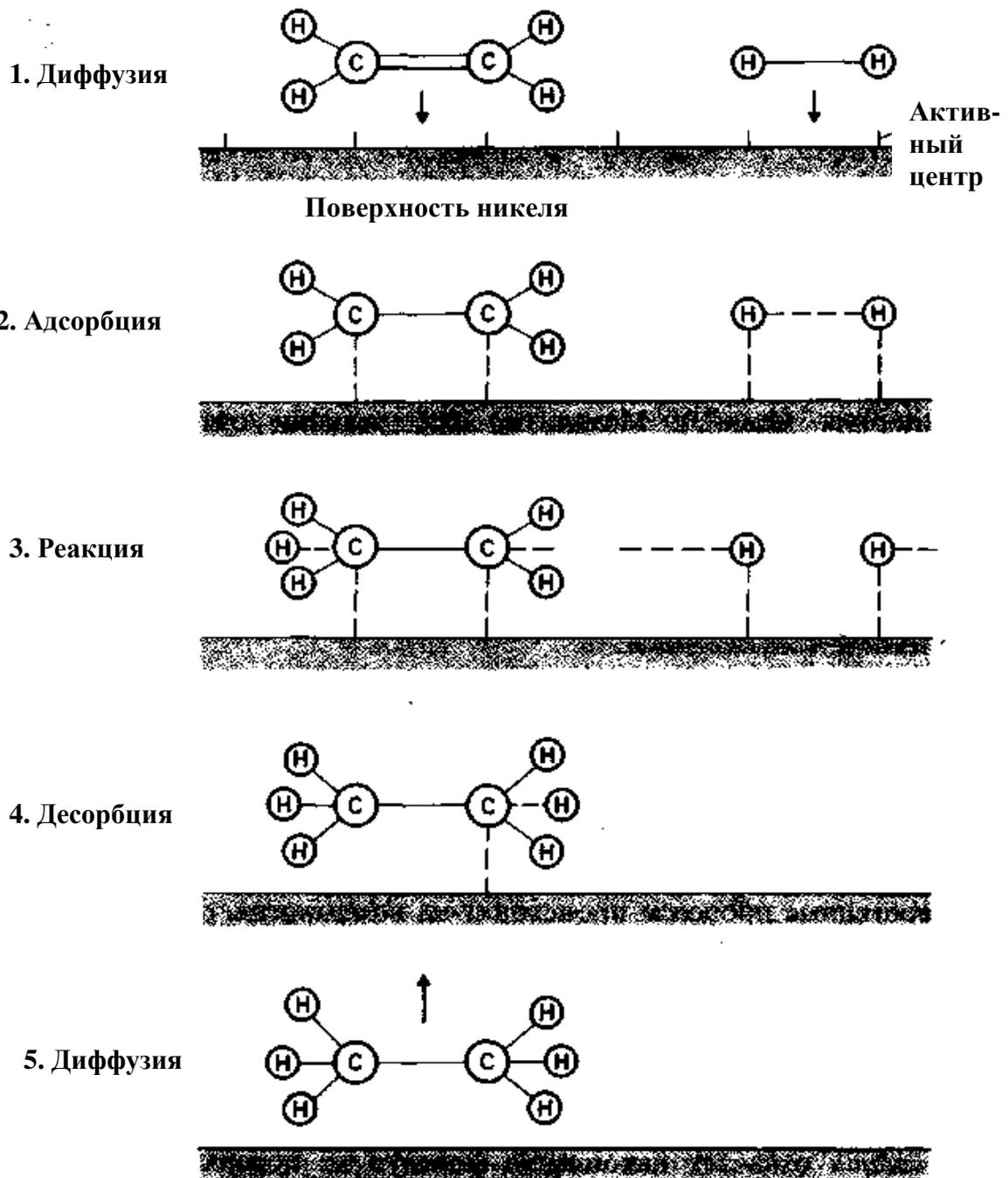


Рис. 8.20. Схематическое изображение пяти стадий гетерогенного катализа

Классы гетерогенных катализаторов

Все гетерогенные катализаторы можно подразделить на четыре класса, которые указаны в табл. 8.8. Примеры, приведенные в этой таблице, иллюстрируют роль катализаторов в промышленности.

Классы гетерогенных катализаторов

Класс катализатора	Примеры катализаторов	Тип катализируемой реакции	Примеры реакций
<i>d</i> -переходные металлы	Fe, Ni, Pd, Pt	Гидрирование, дегидрирование, окисление	Получение маргарина, производство аммиака, производство азотной кислоты и нитратов
Полупроводниковые оксиды	V ₂ O ₅ , NiO, CuO	Окисление и восстановление	Контактный процесс
Изоляторы (диэлектрики)	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Гидрирование, дегидрирование	Дегидрирование этанола для получения этилена
Кислотные катализаторы	Природные глины (алюмосиликаты), H ₂ SO ₄	Крекинг, изомеризация, полимеризация	Крекинг углеводородов с длинной цепью

Каталитические преобразователи

Каталитические преобразователи (конвертеры) используются в некоторых системах выброса выхлопных газов для превращения вредных газов в безвредные.

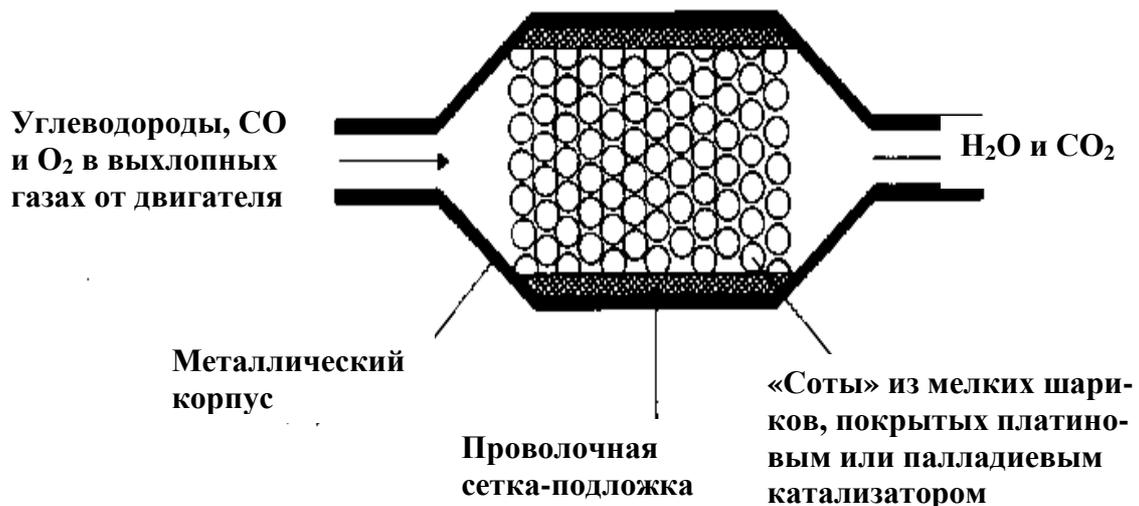


Рис. 8.21. Каталитический преобразователь выхлопных газов

На рис. 8.21 показана схема типичного каталитического преобразователя. Выхлопные газы, содержащие углеводороды и монооксид углерода, пропускают через слой шариков, покрытых платиновыми и палладиевыми катализаторами. Преобразователь нагревают и через него прогоняют избыток воздуха. В результате углеводороды и монооксид углерода превращаются в диоксид углерода и воду, которые являются безвредными веществами.

Автомобили, снабженные каталитическими преобразователями в своей выхлопной системе, должны заправляться только таким бензином, который не содержит примесей свинца, чтобы предотвратить отравление катализатора свинцом.

Каталитические преобразователи используются также для восстановления оксидов азота в свободный азот.

Промоторы и каталитические яды

Промотором называется вещество, которое усиливает эффективность действия катализатора. Например, небольшие количества оксидов калия и алюминия используются в качестве промоторов, улучшающих действие железного катализатора при синтезе аммиака.

Каталитические яды снижают эффективность действия катализаторов. Например, при гидрировании алкенов с помощью тонкоизмельченного никелевого катализатора действие последнего может подавляться монооксидом углерода.

Ферментативный катализ

Ферменты (энзимы) – это белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в биологических системах. Их часто называют биологическими катализаторами или биокатализаторами. Без их действия большинство биохимических реакций протекало бы слишком медленно, что препятствовало бы нормальному функционированию живого организма.

Свойства ферментов

Ферменты обладают целым рядом специфических свойств и характеристик. Наиболее важные из них перечислены ниже.

Размер. Относительная молекулярная масса ферментов имеет значения от 10^5 до 10^7 . По своему размеру молекулы ферментов попадают в область коллоидных частиц, что не дает возможности отнести их ни к гомогенным, ни к гетерогенным катализаторам. Поэтому их выделяют в самостоятельный класс катализаторов.

Селективность. Ферменты могут характеризоваться различной *специфичностью*. Ферменты с низкой степенью специфичности катализируют сравнительно широкий круг биохимических реакций. В отличие от этого

ферменты с высокой степенью специфичности способны катализировать лишь ограниченный круг реакций.

Например, ферменты из группы липаз характеризуются сравнительно низкой степенью специфичности. Они катализируют гидролиз большинства сложных эфиров. В отличие от этого фермент β -глюкозидаза очень специфичен. Он катализирует гидролиз β -глюкозидов, но не α -глюкозидов.

Другим примером очень специфичного фермента является уреаза. Этот фермент обнаруживается в соевых бобах. Он катализирует гидролиз мочевины (карбамида):



Однако этот фермент не катализирует гидролиз замещенных мочевины.

Вообще говоря, ферменты обладают высокой селективностью, и каждый из них способен катализировать только одну специфическую реакцию или реакцию одного типа.

Эффективность. Некоторые ферменты обладают высокой эффективностью даже в очень небольших количествах. Такая высокая эффективность объясняется тем, что молекулы ферментов в процессе своей каталитической активности непрерывно регенерируются. Типичная молекула фермента может регенерироваться миллионы раз за минуту. Примером может служить фермент реннин, вырабатываемый слизистой оболочкой сычуга (отдела желудка жвачных). Реннин используется в сыроделии. Он способен вызывать коагуляцию (свертывание) белков молока в количествах, в миллионы раз превышающих его собственную массу.

Другой пример высокой эффективности ферментов дает каталаза. Одна молекула этого фермента при 0°C разлагает за секунду около 50000 молекул пероксида водорода:



Действие каталазы на пероксид водорода заключается в снижении энергии активации этой реакции приблизительно от 75 кДж/моль до 21 кДж/моль. Если же для катализования этой реакции используется коллоидная платина, удается снизить энергию активации только до 50 кДж/моль.

Зависимость от температуры. Ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре человеческого тела, т.е. приблизительно при 37°C . При повышении температуры выше $50\text{--}60^\circ\text{C}$ они разрушаются и поэтому становятся неактивными. На рис. 8.22 изображен график зависимости скорости реакции от температуры для типичной реакции, катализируемой ферментами.

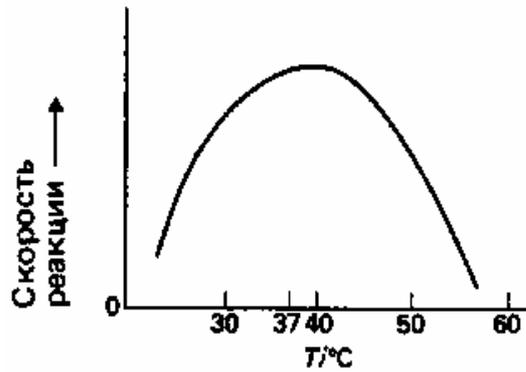


Рис. 8.22. Зависимость скорости реакции от температуры для обычной ферментативной реакции

Отравление ферментов. Ферменты очень чувствительны к присутствию каталитических ядов. Например, в процессе сбраживания (ферментации) сахаров в спирт происходит отравление этанолом ферментов, содержащихся в дрожжах, и если концентрация этанола превышает 15,5%, ферментация прекращается. Поэтому с помощью одного лишь процесса ферментации обычно не удастся получить вино или пиво с концентрацией этанола выше 15,5%.

Механизм действия ферментов. В 1902 г. Генри выдвинул предположение, что действие ферментов заключается в образовании комплекса с молекулой субстрата, которое представляет собой обратимый процесс. Комплекс фермент–субстрат соответствует промежуточному соединению или переходному состоянию в теории промежуточных соединений. Затем этот комплекс распадается и регенерирует фермент. Этот процесс описывается уравнением:



где E – фермент; S – субстрат; ES – комплекс; P – продукт реакции. Это уравнение впервые предложили Михаэлис и Ментен в 1913 г. и поэтому оно получило название *уравнения Михаэлиса-Ментен*.

Согласно существующим воззрениям, молекула субстрата связывается с областью на поверхности фермента, которая называется активным центром. Активность этого центра повышается в присутствии витаминов и некоторых минеральных веществ. За активность ферментов особенно ответственны различные *микроэлементы*, в частности *d-переходные металлы*, как, например, медь, марганец, железо и никель.

Активность некоторых ферментов очень зависит от наличия *коферментов*. Коферментами являются относительно небольшие органические молекулы, которые связываются с активными центрами фермента.

Роль таких коферментов часто выполняют витамины группы В. На рис. 8.23 схематически изображен принцип действия кофермента.

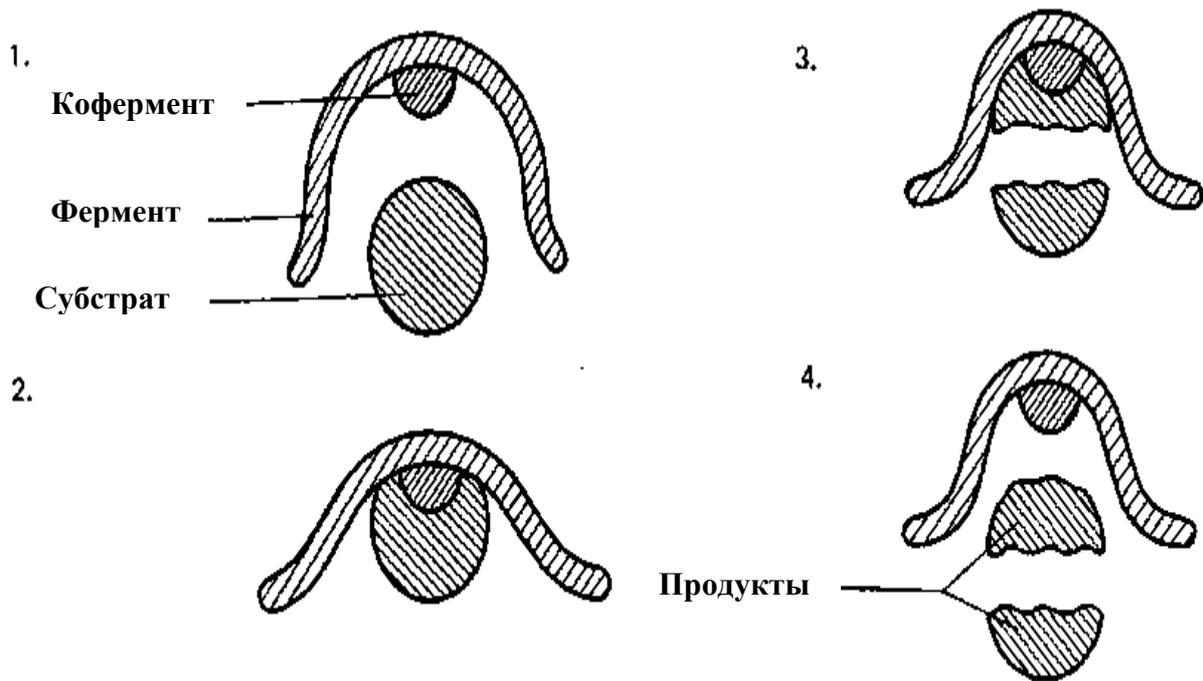


Рис. 8.23. Схематическое изображение связывания молекулы субстрата с ферментом и коферментом в последовательности 1 – 4. После завершения реакции продукты отделяются от фермента, освобождая его для связывания со следующей молекулой субстрата

Ферменты играют важную роль в протекании химических реакций, которые осуществляются в биологических системах. Например, в человеческом организме каждую секунду осуществляются тысячи ферментативных химических реакций. Кроме того, ферменты играют важную роль и в проведении многих технологических процессов. Они используются, например, в процессах приготовления пищи, в производстве пищевых продуктов и напитков, фармацевтических препаратов, моющих средств, текстильных изделий, кожи и бумаги.

Ферменты в пищеварительной системе человека. В пищеварительной системе происходит превращение таких питательных веществ, как белки, углеводы и жиры, в продукты, способные легко усваиваться клетками живого организма. Эти превращения тоже происходят с участием ферментов.

Например, фермент амилаза, который содержится в выделениях слюнных желез и тонкого кишечника, помогает превращению крахмала в мальтозу. Затем мальтоза превращается в глюкозу в тонком кишечнике с помощью другого фермента – мальтазы.

В желудке и тонком кишечнике такие ферменты, как пепсин и трипсин, превращают белки в пептиды. Затем эти пептиды превращаются в тонком

кишечнике в аминокислоты под действием ферментов, которые называются пептидазами. В тонком кишечнике содержится еще один фермент – липаза. Он гидролизует жиры (липиды), образуя жирные кислоты.

Метаболические процессы. Так называются химические процессы, протекающие в живых клетках. Типичная живая клетка состоит из *ядра*, окруженного *цитоплазмой*. Клетка ограничена *клеточной мембраной*. Цитоплазма участвует в процессе обмена веществ, используя и запасая энергию питательных веществ и образуя соединения, необходимые для функционирования других клеток. Одним из ферментов, которые обнаруживаются в цитоплазме, является цитохромоксидаза. Цитохромы – разновидность белков, которые содержат железо в форме гема. Вместе с такими ферментами, как цитохромоксидаза, они играют важную роль в процессе *дыхания*. Эта роль заключается в окислении питательных веществ и запасании энергии. Цитохромоксидаза содержит микроэлемент медь, в отсутствие которого невозможен эффективный обмен веществ в организме. В растительных клетках цитохромы находятся в хлоропластах, которые играют важную роль в фотосинтезе.

Болезни, связанные с недостатком или избытком ферментов в организме

Некоторые заболевания вызываются недостаточным или избыточным содержанием ферментов. Например, наследственное заболевание «фенилкетонурия» обусловлено недостаточным содержанием в организме фермента фениламиногидроксилазы. Это заболевание приводит к накоплению в организме вредных соединений, которые вызывают разрушение клеток мозга и замедление умственного развития. Чтобы предотвратить разрушение клеток мозга, больным фенилкетонурией необходимо придерживаться диеты с низким содержанием аминокислоты фенилаланина. Заболевание «альбинизм», связанное с недостатком в организме фермента тирозиназы, проявляется в отсутствии пигмента в кожных покровах. В обоих рассмотренных случаях недостаток фермента обусловлен генетической мутацией.

Сердечные приступы могут приводить к значительному повышению уровня концентрации ферментов в крови. Это обусловлено просачиванием ферментов из клеток разрушенной сердечной ткани.

Ферменты используются для лечения некоторых заболеваний, например, таких, как сердечная недостаточность. Нередко сердечные приступы вызываются тромбами крови, образующимися в коронарной артерии. Современный способ лечения такого заболевания основан на растворении тромбов с помощью фермента стрептокиназы, вводимого непосредственно в сердце.

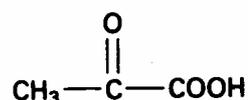
Проферменты. Эти вещества известны также под названием *зимогены*. Они представляют собой образующиеся в организме растений и животных некаталитические вещества, которые превращаются в ферменты по мере необходимости. Например, в крови человека содержится протромбин, который при необходимости превращается в тромбин – фермент свертывания крови. Он катализирует превращение растворимого белка фибриногена, содержащегося в крови, в нерастворимый белок фибрин.

Ферментация (брожение)

Так называется химический процесс, в котором под воздействием определенных микроорганизмов, таких, как дрожжи и некоторые бактерии, из сахара получают этиловый спирт и другие продукты. Ферментация глюкозы с образованием этанола может быть описана уравнением:



Этот процесс имеет сложный механизм. Одним из его главных интермедиатов является 2-оксопропановая (пировиноградная) кислота:



Процесс состоит из 12 стадий, причем для протекания каждой стадии необходим специфический фермент. Зимаза – один из 12 (или близкого к этому числа) ферментов, обнаруживаемых в типичных дрожжах.

Промышленное получение этанола может осуществляться путем ферментации тростникового сахара с последующей перегонкой. Тростниковый сахар содержит приблизительно 50% сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Перед ферментацией сахарный сироп, который называется патокой, разбавляют водой. В процессе ферментации сахароза превращается в глюкозу и фруктозу. Этот процесс катализируется ферментом инвертазой.

Пиво получают ферментацией смеси солода и хмеля. Хмель добавляют для придания пиву специфического вкуса. Солод получают из хлебных злаков, обычно ячменя. Крахмал, содержащийся в солоде, превращается в мальтозу под действием фермента диастазы. Затем другой фермент, содержащийся в дрожжах, мальтаза, катализирует превращение мальтозы в глюкозу. Осветление пива осуществляется с помощью фермента папаина, который гидролизует белки, обуславливающие наличие мути в пиве. Папаин может использоваться также в процессе варки мяса для его умягчения.

В процессе получения вин превращение сахаров, содержащихся в виноградном соке, в этанол осуществляется благодаря наличию в кожице виноградин природных дрожжей. Иногда в виноградный сок добавляют также

культурные дрожжи. Если ферментацию проводить до полного завершения, получается сухое вино. Если ферментация приостанавливается преждевременно, получается более сладкое вино.

Из-за того, что растворы, содержащие более 15,5% этанола, подавляют действие ферментов в дрожжах, получение крепленых алкогольных напитков требует проведения перегонки. Другой способ получения крепленых вин заключается в добавлении спирта, например в виде водки или бренди.

Ферментирующие дрожжи, как, например, винодельческие дрожжи *Saccharomyces ellipsoideus*, обладают способностью ферментировать сахара лишь до тех пор, пока не образуется раствор, содержащий 15,5% этанола по объему. Дикае дрожжи позволяют проводить ферментацию лишь до получения растворов с содержанием этанола до 5,5% по объему. Пленочные дрожжи, как, например, те, которые используются для получения шерри, позволяют проводить ферментацию вплоть до получения раствора, содержащего 20% этанола по объему.

Глава 9

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Предмет электрохимии

Электрохимия представляет собой область химии, которая изучает реакции, протекающие с подводом и отводом электрической энергии; такие процессы называются *электрохимическими*.

При электрохимических реакциях происходит превращение химической энергии в электрическую и, наоборот, электрической энергии в химическую.

Первые представления о принципах взаимосвязи электрических и химических явлений относятся к концу XVIII – началу XIX в. Итальянский физик Вольта, один из основоположников учения об электричестве, в 1793–1801 г. предложил разместить металлы в так называемый электрохимический ряд напряжений. К этому его побудило наблюдение итальянского врача Гальвани, который обнаружил появление кратковременного электрического тока в мышцах лягушек в тот момент, когда лапка лягушки, подвешенная на медной проволоке, касалась железной сетки. С помощью изобретенного Вольтом (1800 г.) удобного источника электроэнергии шведскому химику Берцелиусу (1802 г.) удалось электрически разложить водные растворы солей, а английскому химику-физику Дэви (1807 г.) – расплавы солей. Изучение таких электрохимических процессов привело к предположению о том, что в реакциях, протекающих в растворах и расплавах, принимают участие электрически заряженные частицы.

Английский физик Фарадей, ассистент и ученик Дэви, в 1833 г. открыл зависимость между количеством вещества, выделяющимся при электрохимической реакции, и затраченным на этот процесс количеством электричества. В 1834 г. Фарадей ввел в науку такие понятия как подвижность заряженных частиц, катод, анод, ионы, электролиз, электролиты, электроды. Однако лишь в конце XIX в. благодаря работам шведского физикохимика Аррениуса удалось выявить закономерность в поведении заряженных частиц в растворах и расплавах солей. При исследовании растворов солей было установлено, что вещества в растворе ведут себя так, как если бы они образовывали большее число частиц, чем это соответствует их концентрации. Такое явление Аррениус объяснил образованием в растворе солей в виде более мелких, чем молекулы, положительно – и отрицательно заряженных частиц – ионов.

Ионная теория Аррениуса натолкнулась на ряд трудностей при объяснении некоторых фактов: так, трудно было представить, что в растворе, например, поваренной соли NaCl, содержатся свободные частицы натрия и хлора. Лишь позднее развитая теория внутреннего строения атома и выявленная взаимосвязь заполненности электронных оболочек с химическими свойствами вещества дали обоснование корректности теории Аррениуса. Одновременно теория строения атома позволила объяснить происхождение зарядов ионов.

Электрохимический ряд напряжений

Химический характер какого-либо металла в значительной степени обусловлен тем, насколько легко он окисляется, т.е. насколько легко его атомы способны переходить в состояние положительных ионов.

Металлы, которые проявляют легкую способность окисляться, называются *неблагородными*. Металлы, которые окисляются с большим трудом, называются *благородными*.

Примеры. Неблагородные металлы: натрий Na, алюминий Al, железо Fe. Благородные металлы: медь Cu, серебро Ag, золото Au.

Если расположить металлы по уменьшению их способности к окислению (т.е. по уменьшению тенденции их нейтральных атомов переходить в положительные ионы – катионы), то получится *электрохимический ряд напряжений*:

Тенденция перехода в состояние катионов

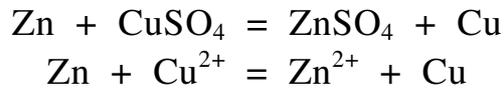


Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Cr Zn Fe неблагородные металлы (химически активные)	Cd Co Ni Sn Pb[H]	Cu Ag Pt Au благородные металлы
--	-------------------	------------------------------------

Каждый металл вытесняет из растворов солей все другие метал-

лы, стоящие правее его в электрохимическом ряду напряжений.

Пример. На цинковой пластинке, погруженной в раствор сульфата меди (II), осаждается медь, а цинк переходит в раствор:



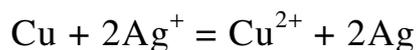
Следовательно, протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой цинк окисляется, а катионы меди (II) восстанавливаются.



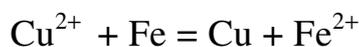
Неблагородный металл – цинк переходит в раствор в виде ионов Zn^{2+} , а благородный металл – медь, который в исходном растворе находился в форме ионов Cu^{2+} , осаждается в свободном виде.

Подобные реакции всегда протекают, если менее благородный металл погружают в раствор соли более благородного металла, т.е. если менее благородный металл находится в форме простого вещества, а более благородный металл – в форме катионов. При этом первый металл окисляется, а второй – восстанавливается. В приведенном выше примере неблагородный металл – цинк является восстановителем, а ион благородного металла Cu^{2+} – окислителем. Будет ли конкретный металл (или соответственно его катион) восстановителем или окислителем, зависит от положения в электрохимическом ряду напряжений его партнера по реакции.

Пример. Медь по отношению к катионам серебра (I) является восстановителем



а катионы меди (II) по отношению к железу – окислителем.



Обобщая сказанное выше, можно утверждать, что атом металла будет восстановителем по отношению к катиону другого металла, который находится правее его в ряду напряжений,

катион металла будет окислителем по отношению к атому другого металла, который находится левее его в ряду напряжений.

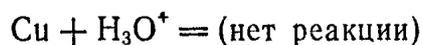
Таким образом, для некоторой пары металлов нейтральные атомы металла, стоящего левее в электрохимическом ряду напряжений, стремятся перейти в состояние катионов, а катионы второго металла, стоящего правее в ряду напряжений, стремятся перейти в состояние

нейтральных атомов. Если же более благородный металл находится в атомном состоянии, а менее благородный металл – в состоянии катионов, то реакция не протекает (пластинка меди не реагирует с сульфатом цинка(II) в водном растворе).

В электрохимический ряд напряжений включен водород, так как он подобно металлам, может существовать в виде катионов $H^+(H_3O^+)$. Хотя водород – неметалл, все правила, описанные для металлов, применимы и по отношению к водороду:

все металлы, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят левее водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот.

Примеры:



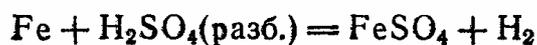
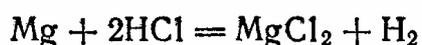
Вышеприведенное правило определяет поведение металлов в окислительно-восстановительных реакциях:

все металлы, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят слева от водорода, действуют на катионы водорода (катионы оксония) как восстановители.

На положении водорода в ряду напряжений основано практическое деление кислотных реактивов на *кислоты-неокислители* и *кислоты-окислители*.

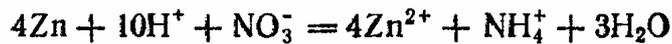
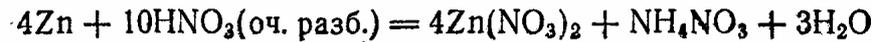
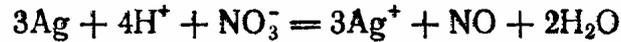
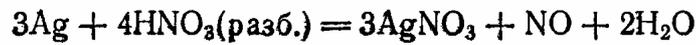
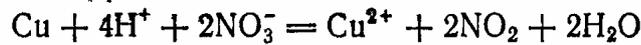
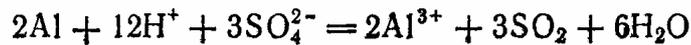
Кислоты-неокислители в водном растворе вступают в реакцию только с неблагородными металлами и только за счет катионов водорода.

Примеры:



Кислоты-окислители в водном растворе реагируют со всеми неблагородными и некоторыми благородными металлами и только за счет центрального атома кислотного остатка; водород при этом не выделяется.

Из благородных металлов только платина Pt и золото Au ни при каких условиях (концентрация, нагревание) не реагируют с кислотами-окислителями, кроме царской водки.



Стандартные электродные потенциалы

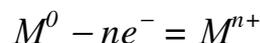
Мерой склонности веществ к окислению и восстановлению служит стандартный электродный потенциал.

Если погрузить пластинку некоторого металла в водный раствор его собственной соли (Cu в раствор CuSO_4 или Zn в раствор ZnSO_4), то в такой системе принципиально возможно протекание двух противоположных электрохимических процессов:

а) катионы могут восстанавливаться и осаждаться в виде атомов из раствора соли на металл (так как для разряда этих ионов расходуются электроны, то в самом атоме металла возникает недостаток электронов):



б) атомы металла могут окисляться и переходить в раствор (выделяющиеся электроны остаются в металле и обуславливают их избыток):



Склонность катионов к восстановлению обычно возрастает с повышением концентрации соли в растворе.

Склонность металлов к окислению зависит от химической природы металла. Так, для цинка она значительно выше, чем для меди. Если предположить, что концентрации веществ в растворе одинаковы, то цинк поставит в раствор большее число катионов, чем медь, а следовательно, на цинковой пластинке останется больше электронов.

Благодаря электростатическому притяжению между катионами и электронами катионы удерживаются вблизи поверхности металла. В ре-

зультате возникает *двойной электрический слой* (рис. 9.1) и появляется разность электрических потенциалов (или *гальвани-потенциал*). Подобная система – металл, погруженный в раствор электролита, называется *электродом*.

Электроды – это система из двух токопроводящих тел: проводников 1–го и 2–го рода.

К *проводникам 1–го рода* относятся металлы, сплавы, оксиды с металлической проводимостью, а также неметаллические материалы, в частности графит; носители заряда – электроны.

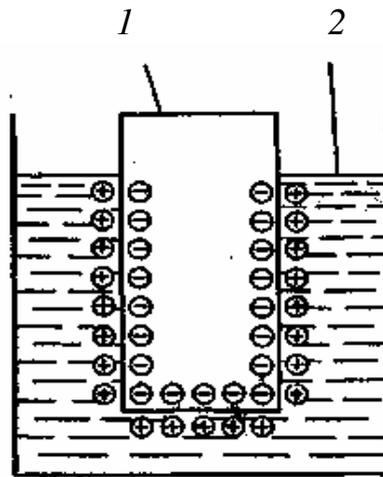


Рис. 9.1. Двойной электрический слой на границе металл – водный раствор его соли:
1 – металлическая пластина; 2 – раствор

К *проводникам 2–го рода* относятся расплавы и растворы электролитов; носители заряда – ионы.

Устройство, состоящее из двух электродов, называется *гальваническим элементом*. Абсолютное значение разности потенциалов, возникающее на границе металл/электролит, т.е. гальвани-потенциала, принципиально измерить нельзя никакими средствами, так как она возникает между двумя фазами разной природы (твердый металл – жидкий раствор). Однако можно измерить разность гальвани-потенциалов двух химически различных электродов, приняв один из них за электрод сравнения.

В качестве электрода сравнения обычно используют электрод $H^+/H_{2(g)}$ – *водородный электрод*, предложенный немецким физико-химиком Нернстом.

Этот электрод состоит из платиновой пластины, покрытой платиновой чернью (для увеличения активной поверхности электрода), кото-

рая погружена в раствор, содержащий катионы водорода (катионы оксония), обычно раствор HCl или H_2SO_4 . Через раствор непрерывно пропускают газообразный водород под постоянным давлением.

Водородный электрод вводят в электрический контакт с исследуемым электродом с помощью соединительного токопроводящего мостика, которым служит стеклянная трубка, заполненная раствором электролита, обычно KCl (рис. 9.2). Таким образом получают гальванический элемент. В этом элементе измеряют компенсационным методом разность потенциалов между электродами, т.е. электродвижущую силу элемента.

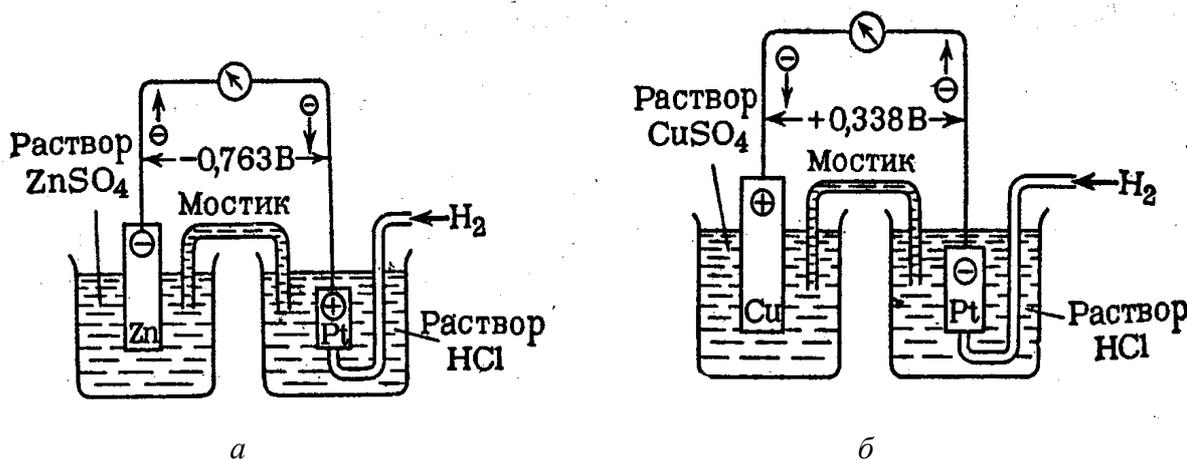


Рис. 9.2. Схема гальванической цепи со стандартным водородным электродом для определения стандартного потенциала электродов: а – цинкового; б – медного

Чтобы можно было сравнивать значения разности потенциалов различных электродов, следует работать в *стандартных условиях*. В качестве таковых приняты: температура 25°C ($298,15\text{K}$), давление $101,325\text{ кПа}$ (1 атм), концентрация ионов 1 моль/л (при точных расчетах вместо аналитической концентрации используют активность электролитов). В электроде сравнения, называемом *стандартным водородным электродом*, поддерживается концентрация катионов водорода 1 моль/л и давление газообразного H_2 , равное $101,3\text{ кПа}$ (1 атм).

Разность потенциалов стандартного водородного электрода и какого-либо другого электрода (металл/раствор соли металла), измеренная при стандартных условиях, называется *стандартным электродным потенциалом* (обозначение E°).

Стандартный потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю.

Стандартный водородный электрод трудно реализовать на практике достаточно строго (требуется чистый водород с постоянной скоростью его подачи). Чаще вместо него используют другие электроды сравнения, например *каломельный электрод* $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$.

Стандартные потенциалы E° распространенных металлов $\text{M}^{n+}/\text{M}^\circ$ представлены в табл. 9.1; они всегда относятся к определенному электроду.

тродному процессу, т.е. к определенному заряду и составу катиона металла в растворе. Так, для ртути это могут быть катионы Hg^{2+} и Hg_2^{2+} , для железа – катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

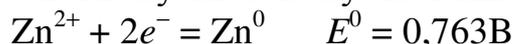
В зависимости от того, *положительно* или *отрицательно* заряженным оказывается металлический электрод относительно стандартного водородного электрода, стандартный потенциал пары $\text{M}^{n+}/\text{M}^{\circ}$ также будет иметь *положительное* или *отрицательное* значение.

Т а б л и ц а 9.1

Стандартные потенциалы пар $\text{M}^{n+}/\text{M}^{\circ}$ в электрохимическом ряду напряжений

Катион/ металл	E° , В	Катион/ металл	E° , В	Катион/ металл	E° , В
Li^{+}/Li	-3,045	Al^{3+}/Al	-1,700	Sn^{2+}/Sn	-0,141
Rb^{+}/Rb	-2,925	U^{3+}/U	-1,695	Pb^{2+}/Pb	-0,126
K^{+}/K	-2,924	Ti^{3+}/Ti	-1,208	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Cs^{+}/Cs	-2,923	Mn^{2+}/Mn	-1,192	H^{+}/H_2	$\pm 0,000$
Ba^{2+}/Ba	-2,905	V^{2+}/V	-1,125	Bi^{3+}/Bi	+0,317
Sr^{2+}/Sr	-2,888	Cr^{2+}/Cr	-0,852	Cu^{2+}/Cu	+0,338
Ca^{2+}/Ca	-2,864	Zn^{2+}/Zn	-0,763	Cu^{+}/Cu	+0,518
Na^{+}/Na	-2,711	Fe^{2+}/Fe	-0,441	Tl^{3+}/Tl	+0,741
Ac^{3+}/Ac	-2,600	Cd^{2+}/Cd	-0,404	$\text{Hg}^{2+}_2/\text{Hg}$	+0,796
La^{3+}/La	-2,522	In^{3+}/In	-0,338	Ag^{+}/Ag	+0,799
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Tl^{+}/Tl	-0,336	Pd^{2+}/Pd	+0,915
Sc^{3+}/Sc	-2,077	Co^{2+}/Co	-0,277	Au^{3+}/Au	+1,498
Be^{2+}/Be	-1,847	Ni^{2+}/Ni	-0,234	Au^{+}/Au	+1,691

Пример. Для цинководородного гальванического элемента, состоящего из цинкового $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}$ и водородного $\text{H}^{+}/\text{H}^{\circ}$ электродов, в стандартных условиях разность потенциалов составляет -0,763 В (рис. 9.2, а). Цинковый электрод является отрицательным полюсом гальванического элемента, а водородный электрод – положительным полюсом. Следовательно, стандартный потенциал пары $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}$ будет иметь такое же значение (как по абсолютному числовому значению, так и по знаку):



Для медьводородного гальванического элемента, состоящего из медного $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}$ и водородного $\text{H}^{+}/\text{H}_2^{\circ}$ электродов, в стандартных условиях разность потенциалов составляет +0,338 В (рис. 9.2, б). Медный электрод является положительным полюсом гальванического элемента, а водородный электрод – отрицательным полюсом. Следовательно, стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}$ будет иметь такое же значение (по абсо-

лютному числовому значению и знаку):



Последовательность металлов по возрастанию стандартного потенциала E° (от больших отрицательных к большим положительным значениям) как раз и отвечает электрохимическому ряду напряжений (см. стр. 344); такая последовательность называется рядом стандартных электродных потенциалов. Порядок расположения в этом ряду металлов основан на стандартных потенциалах конкретных пар M^{n+}/M° , а для некоторых металлов таких пар может быть более одной (в табл. 9.1 пары с большими значениями E° указаны для сравнения в скобках),

Электродные процессы являются особым видом окислительно-восстановительных реакций, которые отличаются тем, что полуреакции окисления и восстановления протекают не в одном растворе, а пространственно разобщены.

Гальванические элементы

Если два различных металла погрузить в раствор электролита, то между ними возникает электрическое напряжение (разность потенциалов). Такая система:

Металл 1 || Раствор электролита || Металл 2

называется *гальваническим элементом*, или *гальванической цепью*. Вместо металлов в гальванической цепи можно использовать и другие вещества с металлической проводимостью, например, графит (угольный электрод). Возникновение разности потенциалов между обоими металлическими электродами объясняется различной склонностью металлов отдавать катионы в раствор электролита. У поверхности каждого из электродов возникает двойной электрический слой (см. рис. 9.3), который оказывает противодействие дальнейшему переходу катионов в раствор. Если оба металла соединить металлическим проводником (обладающим *электронной проводимостью*), то вследствие электропроводности раствора электролита (*ионной проводимости*) получается замкнутая электрическая цепь (рис. 9.3).

В этой цепи поток электронов будет перемещаться от менее благородного металла через внешний участок цепи (металлический проводник) к более благородному металлу, При этом в растворе электролита катионы будут двигаться к благородному металлу и разряжаться под действием имеющихся на нем электронов. В результате в замкнутой гальванической цепи возникнет электрический ток.

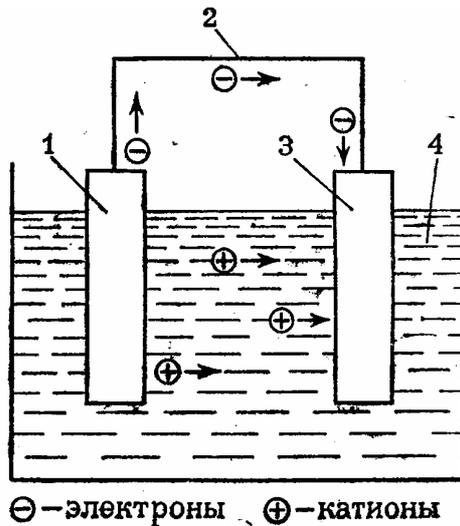


Рис. 9.3. Принципиальная схема гальванического элемента: 1 – благородный металл; 2 – металлический проводник; 3 – благородный металл; 4 – раствор электролита

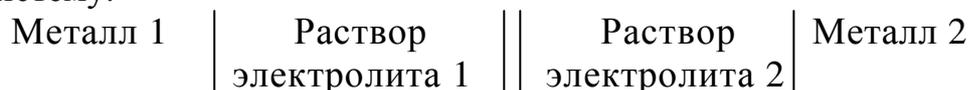
Электрохимические процессы, лежащие в основе действия гальванических элементов, схематически можно представить так:

Неблагородный металл	Благородный металл
<i>Окисление</i>	<i>Восстановление</i>
(отдача электронов, образование катионов)	(прием электронов, разрядка катионов)

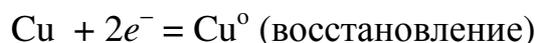
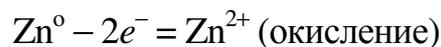
Пример. Гальванический элемент Даниэля – Якоби (рис. 9.4) состоит из цинкового электрода – цинковая пластина, погруженная в раствор сульфата цинка (II), и медного электрода – медная пластина, погруженная в раствор сульфата меди (II):



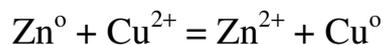
Таким образом, данный элемент представляет собой электрохимическую систему:



При замыкании цепи в этом элементе протекают следующие электродные процессы:



или суммарно (окислительно-восстановительная реакция):



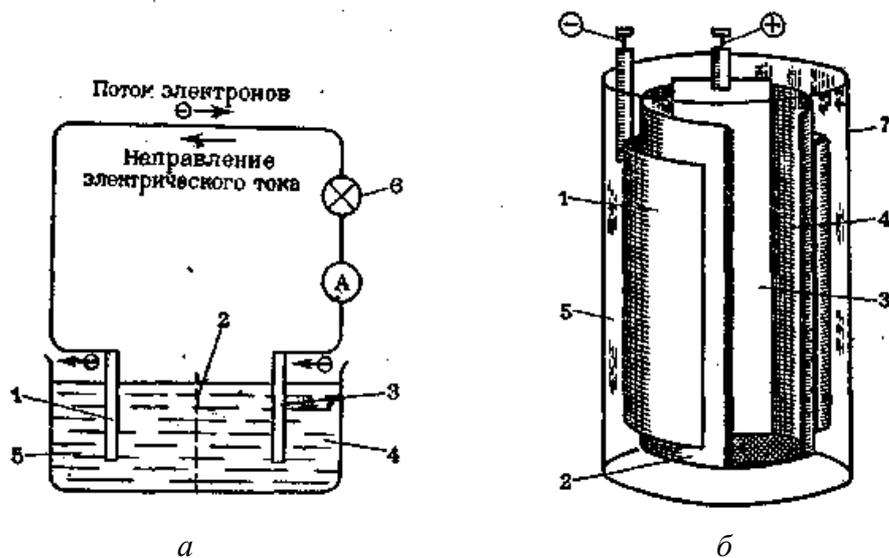


Рис. 9.4. Гальванический элемент Даниэля – Якоби: *а* – принципиальная схема; *б* – общий вид; 1 – цинковая пластина; 2 – диафрагма; 3 – медная пластина; 4 – раствор CuSO_4 ; 5 – раствор ZnSO_4 ; 6 – лампа накаливания; 7 – стеклянный сосуд

Каждый гальванический элемент состоит из двух электродов (окислительно-восстановительных пар), один из которых является поставщиком электронов, а другой их принимает. При этом на одном электроде возникает избыток электронов (в данном примере – на цинке), а на другом – недостаток электронов (на меди). Электрод с избытком электронов называют *отрицательным полюсом* гальванического элемента, или *анодом*, а электрод с недостатком электронов – *положительным полюсом*, или *катодом* (в элементе Даниэля – Якоби это соответственно цинковый и медный электроды).

Отрицательным полюсом гальванического элемента является менее благородный металл, на котором имеется избыток электронов.

Положительным полюсом гальванического элемента является более благородный металл, на котором имеется недостаток электронов.

Электроны по внешнему участку цепи (по металлическому проводнику) переходят от отрицательного к положительному полюсу гальванического элемента (в технической литературе направление электрического тока принято противоположным потоку электронов).

При условии примерно равных концентраций электронов в растворах, в которые погружены электроды гальванического элемента, металл с меньшим значением стандартного потенциала будет отрицательным полюсом, а металл с большим значением стандартного потенциала – положительным полюсом.

Пример. В гальваническом элементе с цинковым и свинцовым

электродами отрицательным полюсом будет цинк ($E^\circ = -0,763 \text{ В}$), а положительным полюсом – свинец ($E^\circ = -0,126 \text{ В}$). Стандартный потенциал свинца более положителен, чем цинка.

Напряжение гальванического элемента тем выше, чем больше отличаются между собой значения стандартного потенциала электродов.

Напряжение, которое показывает вольтметр, подключенный к полюсам (клеммам) гальванического элемента, называется напряжением на клеммах. Это напряжение вследствие наличия внутреннего сопротивления источника напряжения меньше действительного напряжения, называемого *электродвижущей силой*, сокращенно э. д. с. (обозначение U). Электродвижущая сила гальванического элемента может быть рассчитана, исходя из значений стандартных потенциалов обеих пар M^{n+}/M° , но может быть и экспериментально определена с помощью компенсационной измерительной схемы или посредством вольтметра с бесконечно большим входным сопротивлением.

При стандартных условиях (25°C , $101,3 \text{ кПа}$, концентрация каждого электролита 1 моль/л) **действительное напряжение гальванического элемента равно разности между стандартным потенциалом положительного полюса и стандартным потенциалом отрицательного полюса,**

$$U = E^\circ_{\text{пол. п}} - E^\circ_{\text{отр. п}}$$

Таким образом, значение U равно разности стандартных потенциалов более благородного металла и менее благородного металла.

Пример. Действительное напряжение гальванического элемента Даниэля – Якоби равно:

$$U = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} = + 0,338 - (- 0,763) = 1,101 \text{ В} .$$

Значительно более высокое напряжение имеет литиевомедный гальванический элемент:

$$U = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Li}} = + 0,0338 - (- 3,045) = 3,383 \text{ В} .$$

Малогабаритные литиевые элементы широко используются в качестве источников напряжения микрокалькуляторов и электронных наручных часов.

По мере прохождения электрического тока через замкнутый гальванический элемент электрод из менее благородного металла разрушается, металл постепенно переходит в раствор в форме ионов. По этой причине гальванические элементы имеют весьма ограниченный срок службы.

Действие гальванических элементов как источников напряжения основано на химической природе электродов и электролитов. Они называются *первичными источниками тока* в отличие от аккумуляторов – *вторичных источников тока*, которые нуждаются в периодической зарядке от другого источника напряжения, но вследствие этого имеют значи-

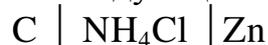
тельно больший срок эксплуатации.

Наибольшее распространение получили гальванические элементы Вольта, Даниэля – Якоби и Лекланше.

Элемент **Вольта** состоит из медной и цинковой пластин, погруженных в разбавленный раствор серной кислоты. Вследствие выделения на медном электроде газообразного водорода (поляризация) элемент Вольта не обладает постоянным напряжением. Это был исторически первый химический источник тока, созданный итальянским физиком Вольта (1800 г.) в виде чередующихся медных и цинковых пластин, разделенных полосками фетра, смоченного раствором серной кислоты.

Элемент **Даниэля – Якоби** создан в 1836 г. английским ученым Даниэлем и совершенствован в 1838 г. русским физиком Б. С. Якоби. Он состоит из медной и цинковой пластин, погруженных соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 . Раствор CuSO_4 заключен в пористый керамический цилиндр (диафрагма), который размещен в стеклянный сосуд большего размера с раствором ZnSO_4 (см. рис. 9.4). Движение ионов из одного раствора в другой осуществляется через диафрагму. Напряжение на клеммах элемента Даниэля – Якоби $\sim 1,1$ В.

Элемент Лекланше, разработанный в 1877 г. французским инженером Ж. Лекланше, используется и в настоящее время в качестве сухого элемента для питания карманных фонарей и электронных устройств. В элементе Лекланше реализуется следующая гальваническая цепь:

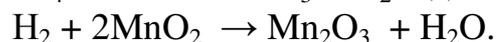


Положительным полюсом является углерод (графит), отрицательным полюсом – цинк, в качестве отрицательного полюса в большинстве промышленных модификаций этого элемента служат стенки сосуда. Электролитом является желатинированный раствор хлорида аммония. Вокруг графитового электрода размещается мелкодробленый оксид марганца (IV) MnO_2 , который окисляет образующийся водород в воду. Напряжение на клеммах элемента Лекланше составляет $\approx 1,5$ В.

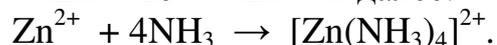
Сегодня мы используем современные компактные источники тока, простейшими из которых как раз и являются «батарейки» (рис. 9.5).

Они содержат графитовый стержень в цинковом стакане, между которыми расположена масса электролита на основе диоксида марганца и хлорида аммония.

На угольном электроде (+) электродная реакция:



Реакции на цинковой гильзе (–):



Максимальное напряжение на батарейках колеблется в пределах 1,5 – 1,6В.

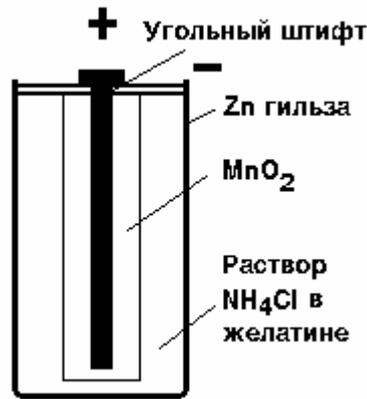


Рис. 9.5. Химический элемент – источник постоянного тока 1,5 В

Электрические аккумуляторы

Электрические аккумуляторы – это гальванические элементы, которые на основе обратимых электрохимических реакций могут многократно накапливать электрическую энергию и отдавать ее для потребления.

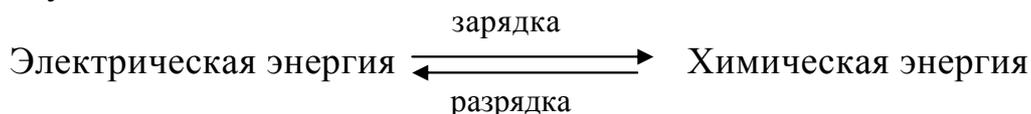
В отличие от простых (первичных) гальванических элементов аккумуляторы являются *вторичными* химическими источниками тока.

Электроды аккумулятора, погруженные в раствор электролита, поляризуются путем *зарядки*, т.е. путем подвода извне электрической энергии, вследствие чего они приобретают различающиеся потенциалы. (Под поляризацией электродов понимается изменение разности потенциалов между электродами под действием внешнего тока.)

При потреблении электроэнергии от аккумулятора поляризация электродов снижается. Этот процесс называется *разрядкой* аккумулятора.

Зарядка и разрядка аккумулятора представляют собой противоположно протекающие электрохимические процессы.

При зарядке аккумулятора электрическая энергия превращается в химическую, а при его разрядке химическая энергия переходит в электрическую:



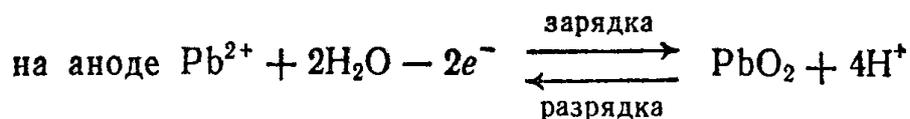
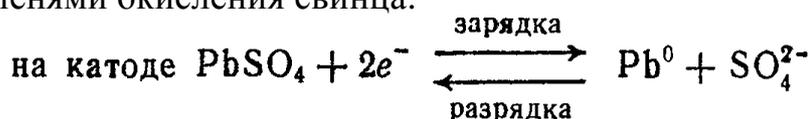
Таким образом, аккумуляторы дают возможность накапливать электрическую энергию в форме химической энергии (отсюда и происхождение термина «аккумулятор», т.е. накопитель).

Наиболее широкое применение имеют свинцовый и кадмий-никелевый аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор состоит из свинцового электрода – катода и свинцового электрода, покрытого слоем оксида свинца (IV) PbO_2 – анода; электроды погружены в серную кислоту. В свинцовом аккумуляторе реализуется гальваническая цепь:



Химические реакции, протекающие в свинцовом аккумуляторе, сложны. Электродные полупроцессы основаны на переходах между различными степенями окисления свинца:



Суммарная реакция такова:

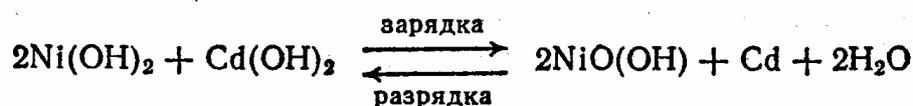


Кадмий-никелевый аккумулятор состоит из кадмиевого электрода – катода и электрода из $\text{NiO}(\text{OH})$ – анода, электроды погружены в раствор гидроксида калия.

В кадмий-никелевом аккумуляторе реализуется гальваническая цепь:



Суммарная электрохимическая реакция, протекающая в этом аккумуляторе, изображается уравнением:



Наряду с кадмий-никелевым аккумулятором, применяют железо-никелевый аккумулятор, в котором вместо электрода из кадмия используется железный электрод, а также другие виды аккумуляторов.

Уравнение электродного потенциала

При стандартных условиях электродные потенциалы имеют определенные стандартные значения. Для условий, отличных от стандартных (иная концентрация электролита и иная температура), электродные потенциалы будут иметь другие значения. Их можно рассчитать, исходя из стандартных потенциалов E° по уравнению электродного потенциала, или уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/(моль·К); T – термодинамическая температура, К; z – заряд иона; F – постоянная Фарадея, равная $9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль; a – активность ионов в растворе, моль/л.

$$E = E^{\circ} + 1,984 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \lg a$$

Ниже приведены значения фактора $1,984 \cdot 10^{-4} T$ для некоторых температур (для удобства температура указана в °С):

$t, ^{\circ}\text{C}$...	0	5	10	15	20	25	30
$1,984 \cdot 10^{-4} T$...	0,054	0,055	0,056	0,057	0,058	0,0592	0,060

Для расчета потенциала электрода в растворе электролита при комнатной температуре (18–22°С) можно использовать уравнение Нернста в следующей форме:

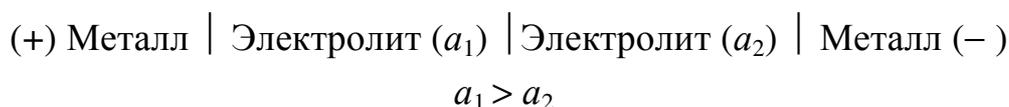
$$E = E^{\circ} + (0,058 / z) \lg a.$$

При подстановке числовых значений универсальной газовой постоянной и постоянной Фарадея и при переходе к десятичным логарифмам уравнение электродного потенциала принимает вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{z} \lg a = 0,358 + \frac{0,058}{2} \lg 0,001 = + 0,271\text{В}$$

При активности электролита в растворе (практически равной для разбавленных растворов молярной концентрации), меньшей 1 моль/л, электродный потенциал пары M^{n+}/M° уменьшается при прочих равных условиях.

Поскольку электродный потенциал зависит от концентрации электролита, то можно получить гальванический элемент, совмещая химически одинаковые электроды, отличающиеся только концентрацией электролита. Такие гальванические элементы называются *концентрационными*. В общем виде концентрационный элемент можно описать формулой:



Электролиз. Принципиальные различия гальванического элемента и электролизера

При прохождении электрического тока через металлы (проводники 1-го рода) они остаются неизменными, тогда как при прохождении электрического тока через расплавы или растворы электролитов (проводники 2-го рода) на электродах протекают процессы превращения одних веществ в другие.

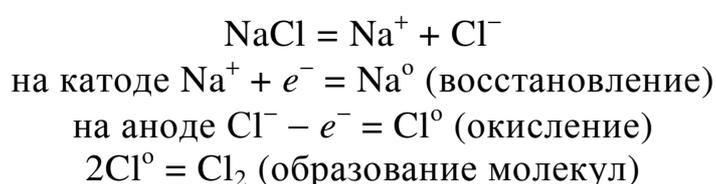
При прохождении постоянного тока через расплав электролита катионы перемещаются к отрицательному электроду (катоде) и разряжаются на электроде, анионы перемещаются к положительному электроду (аноду) и разряжаются на электроде.

В результате электролит разлагается (возможно разрушение анода). Такой процесс называется *электролизом*.

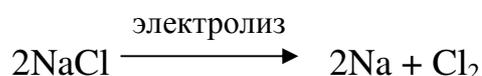
Электролиз есть разложение химического соединения под действием электрического тока, сопровождающееся разрядом ионов.

При электролизе следует различать два параллельных полупроцесса: на катоде происходит прием электронов ионами, т.е. их восстановление, на аноде происходит отдача электронов ионами, т.е. их окисление.

Пример. В расплаве хлорида натрия при прохождении через него постоянного тока протекают следующие процессы. На катоде разряжаются ионы Na^+ , а на аноде разряжаются ионы Cl^- :



Общее уравнение процесса, протекающего в расплаве NaCl под действием электрического тока:



Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, при котором полупроцессы окисления и восстановления отделены друг от друга в пространстве. Полупроцессы при электролизе называются: *анодным окислением* и *катодным восстановлением*.

Принципиальное различие в действии гальванического элемента и электролизной ячейки (электролизера) заключается в том, что процессы, протекающие в них, имеют противоположные направления (рис. 9.6), Гальванический элемент – это источник электрического тока, а электролизер – потребитель электрического тока.

В гальваническом элементе химическая энергия превращается в

электрическую; образующиеся вещества менее энергоемки, чем исходные. В электролизере, наоборот, электрическая энергия превращается в химическую; образующиеся вещества более энергоемки, чем исходные.

В замкнутой гальванической цепи электрохимические процессы окисления и восстановления протекают *самопроизвольно*. В электролизере электрохимические процессы окисления и восстановления идут только *под внешним воздействием* электрического тока, т.е. самопроизвольно эти процессы не протекают.

Следует обратить внимание на то, что
в гальваническом элементе отрицательный электрод – анод, а положительный электрод – катод;

в электролизере, наоборот, отрицательный электрод – катод, а положительный электрод – анод.

Обозначение «отрицательный» и «положительный» всегда относятся к полюсам источника тока: применительно к электролизеру под положительным и отрицательным электродами также подразумеваются соответствующие полюса источника тока, к которым подключена ячейка.

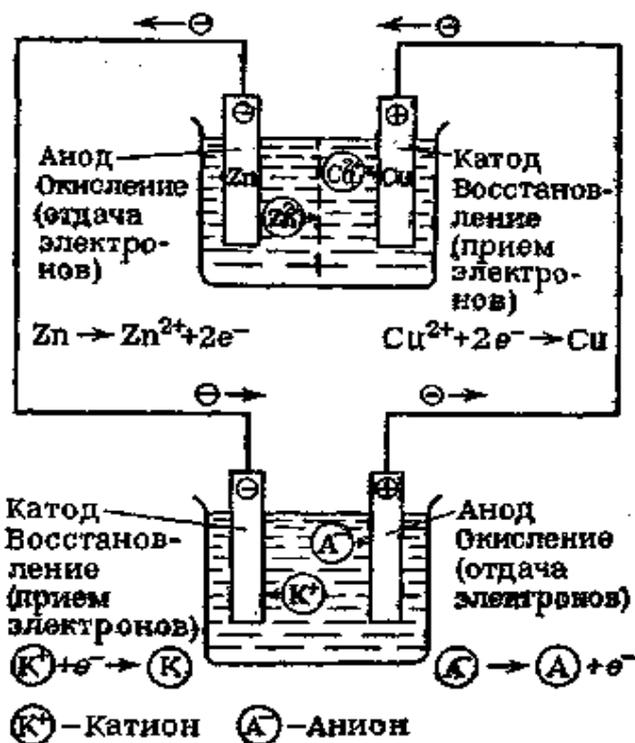


Рис. 9.6. Сравнительная схема, иллюстрирующая принцип действия гальванического элемента и электролизной ячейки

Как в гальваническом элементе, так и в электролизере на отрицательном электроде создается избыток электронов, на положительном электроде – недостаток электронов.

Термины «катод» и «анод» связаны только с направлением потока

электронов через электроды, которые представляют собой материалы с электронной проводимостью и на поверхности которых происходит переход электрического тока от проводника 1-го рода (металла) к проводнику 2-го рода (электролиту).

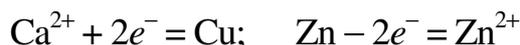
Катод – это электрод, через который поток электронов входит в гальванический элемент или электролизер и на котором реагирующие частицы восстанавливаются из-за наличия избытка электронов.

Анод – это электрод, через который поток электронов выходит из гальванического элемента или электролизера и на котором реагирующие частицы окисляются вследствие недостатка электронов.

В электролизной ячейке на отрицательном электроде – катоде протекает восстановление, а на положительном электроде – аноде – окисление, например,



В гальваническом элементе на положительном электроде – катоде протекает восстановление, а на отрицательном электроде – аноде – окисление, например,



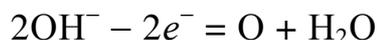
Электролиз в водном растворе

При электролизе водных растворов электролитов в электродных полупроцессах может принимать участие, кроме электролита, вода. В результате электролитического разложения воды на катоде образуется водород, а на аноде – кислород.

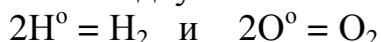
Простейшее объяснение протекающих полупроцессов заключается в том, что ионы $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, содержащиеся в воде, подходят к катоду и там разряжаются:



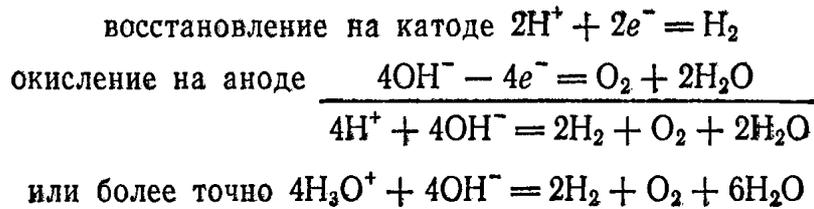
а ионы OH^- , также содержащиеся в воде, одновременно подходят к аноду и там разряжаются:



Атомарные водород и кислород (каждый по отдельности) тут же вступают во вторичные процессы, не имеющие электрохимической природы и заключающиеся в образовании двухатомных молекул:



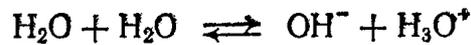
Суммарно эти процессы можно записать так:



В чистой воде и нейтральных растворах ($\text{pH} = 7$) концентрация ионов H^+ и OH^- очень мала (при 25°C она составляет для каждого из ионов $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Вследствие расхода ионов H^+ и OH^- при электролизе их содержание должно непрерывно пополняться за счет автодиссоциации, (автопротолиза) воды:



или

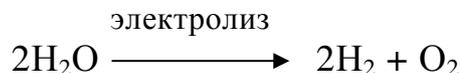


Ионы $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, образующиеся за счет автопротолиза воды, постоянно разряжаются на катоде, а ионы OH^- – на аноде, что приводит к обогащению околокатодного пространства ионами OH^- и околоанодного пространства – ионами $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$. На практике это можно установить с помощью лакмуса или другого кислотно-основного индикатора. При прохождении электрического тока через электролизер избыточные ионы OH^- (из околокатодного пространства) и ионы H^+ (из околоанодного пространства) перемещаются навстречу друг другу и вновь объединяются в молекулы воды H_2O .

Поскольку вода – слабый электролит, в ионных уравнениях положено записывать не ее ионы, а молекулы. Именно молекулы (а не большие количества ионов H^+ и OH^-) в основном участвуют в полупроцессах на электродах:



Из этих полуреакций также следует, что у катода возрастает концентрация ионов OH^- , а у анода – концентрация ионов $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, а так как одновременное увеличение обеих концентраций в воде невозможно из-за фиксированного состояния ионного равновесия ($K_{\text{в}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ при 25°C), то эти ионы обязаны объединяться в молекулы H_2O . Отсюда окончательное суммарное уравнение электролиза воды следует записывать так:



При электролизе водных растворов электролитов в катодном восстановлении и анодном окислении в принципе могут участвовать ионы воды (H^+ и OH^-) и ионы электролита. Одноименные по знаку ионы воды и электролита конкурируют между собой, и разряжаться будет тот катион (на катоде) и тот анион (на аноде), которому отвечает более низкое по значению напряжение разряда.

Для распространенных **катионов** имеется следующий ряд разряжаемости на катоде:

наиболее неблагородные металлы	менее неблагородные металлы	благородные металлы
$K^+ Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}$	$H^+ Zn^{2+} Fe^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+}$	$Cu^{2+} Ag^+$
<hr style="border: 1px solid black;"/>		
трудно разряжаемые	$\xrightarrow{\hspace{10em}}$	легко разряжаемые
продукты электролиза в водном растворе		
только H_2	металл и H_2	только металл

Самые неблагородные металлы удается выделить в свободном виде только из расплава, где нет конкуренции с ионами H^+ , или при использовании жидкортутного электрода (металлы образуют с ртутью амальгамы)

Различное положение водорода в ряду разряжаемости катионов и в электрохимическом ряду напряжений удается объяснить с помощью уравнения Нернста.

Стандартный потенциал водородного электрода H^+/H_2 , равный $E^\circ = \pm 0,00$ В (поэтому водород поставлен в электрохимическом ряду напряжений между Pb и Cu^{2+}), действителен для растворов с активностью 1 моль/л, что соответствует $pH = 0$. Для водного раствора некоторой соли, если она не подвергается гидролизу, как и для чистой воды, $pH = 7$. Активность ионов $H^+(H_3O^+)$ весьма низка и составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Потенциал пары H^+/H_2 , рассчитанный по уравнению Нернста ($z = 1$, температура $25^\circ C$) составит:

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{z} \lg a = 0,000 + \frac{0,0592}{1} \lg (1 \cdot 10^{-7}) = -0,414 \text{ В}$$

Следовательно, если погрузить некоторый металл в нейтральный раствор какой-либо соли с активностью 1 моль/л при $25^\circ C$, реальный электродный потенциал этого металла увеличивается на 0,414 В. Поэтому из такого раствора могут быть электролитически осаждены все металлы, значения E° которых в парах M^{n+}/M° больше, чем $-0,414$ В. Это позволяет причислить к таким металлам, кроме стоящих в электрохимическом ряду напряжений правее водорода (Cu, Ag, Pt, Au), также Pb ,

Sn и Ni, хотя они и стоят левее водорода. Следовательно, в ряду разряжаемости катионов ион H^+ занимает положение значительно левее, чем в электрохимическом ряду напряжений.

Однако и в ряду разряжаемости следовало бы указать ион H^+ между Fe^{2+} и Ni^{2+} , но он поставлен между Al^{3+} и Zn^{2+} (т.е. еще левее). Действительно, на практике удается осадить электролитически из растворов такие металлы, как Fe, Cr и Zn. Это объясняется тем, что ожидаемому выделению на катоде газообразного водорода препятствует явление перенапряжения.

Для распространенных **анионов** имеется следующий *ряд разряжаемости на аноде*:

кислородсодержащие кислотные анионы (SO_4^{2-}), NO_3^- и т.п. OH^-, Cl^-, Br^-, I^-
 трудно разряжаемые \longrightarrow легко разряжаемые

С помощью этих рядов можно легко определить, какими будут продукты электролиза для водных растворов различных электролитов.

Примеры.

Электролит	Продукты		Электролит	Продукты	
	на катоде	на аноде		на катоде	на аноде
HCl	H_2	Cl_2	$CuSO_4$	Cu	O_2
H_2SO_4	H_2	O_2	$NiSO_4$	$Ni + H_2$	O_2
HNO_3	H_2	O_2	NaCl	H_2	Cl_2
NaOH	H_2	O_2	Na_2SO_4	H_2	O_2
$CuCl_2$	Cu	Cl_2			

Схемы процесса электролиза водных растворов наиболее распространенных электролитов показаны на рис. 9.7.

Электролиз с растворимым анодом

При электролизе на аноде могут происходить различные процессы в зависимости от того, состоит ли анод из металла, переходящего в раствор, или из инертного материала. Для изготовления инертных анодов чаще всего используют платину, реже иридий, золото или тантал. Весьма инертными являются угольные (графитовые) электроды, которые широко применяются в электрохимической технологии (они разрушаются только фтором и кислородом).

Пример. При электролизе расплава хлорида натрия используют аноды из графита, поскольку продукты анодного окисления – Cl и Cl_2 :



этот электрод не разрушается.

Многие технологические методы основаны на непосредственном химическом участии анодов (помимо физического переноса электронов) в электрохимическом процессе. Такие методы называются *электролизом с растворимым анодом*.

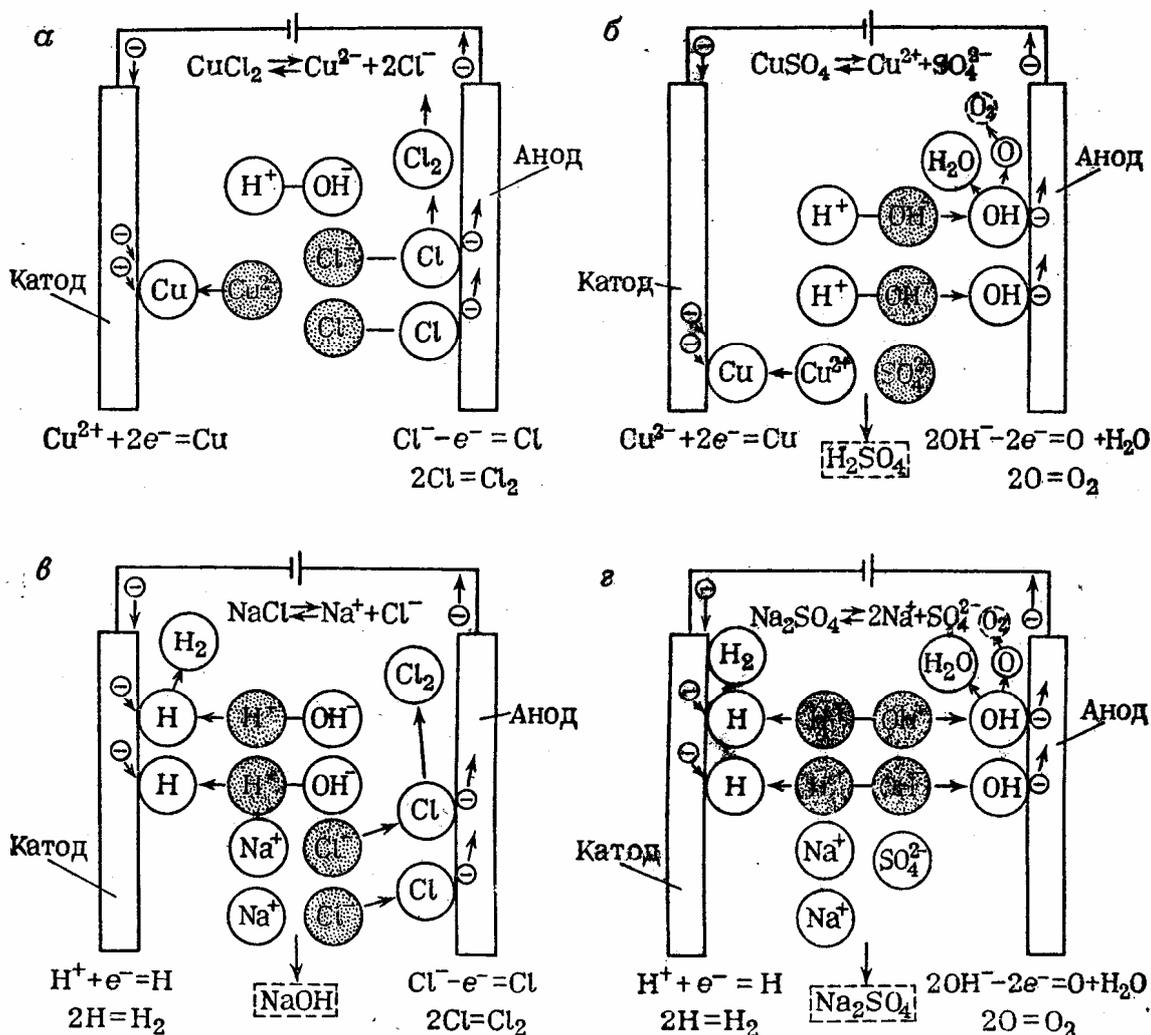


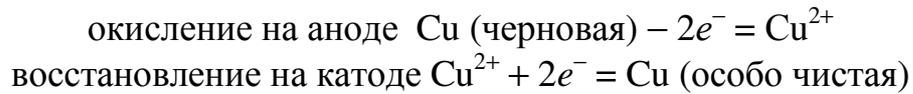
Рис. 9.7. Схемы процессов электролиза водных растворов электролитов: а – CuCl_2 ; б – CuSO_4 ; в – NaCl ; г – Na_2SO_4

В качестве растворимых анодов могут быть медь, никель, кадмий, алюминий и другие металлы. При этом виде электролиза анод – металл окисляется (растворяется), образующиеся катионы металла перемещаются к катоду и на нем восстанавливаются до металла. Таким образом, металл растворимого анода осаждается на катоде.

Электролиз с растворимым анодом имеет важное техническое значение, в частности он широко применяется для очистки металлов – *электрорафинирования*.

При электрорафинировании меди в электролизер с раствором CuSO_4 устанавливают в качестве анодов пластины из очищаемой черновой (технической) меди с содержанием основного вещества менее 99%, а

в качестве катодов – пластины особо чистой меди. При прохождении тока в электролизере идут следующие электродные полупроцессы:

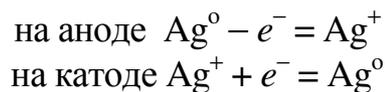


На аноде медь, подлежащая очистке, переходит в форме ионов Cu^{2+} в раствор (*анодное окисление*), а равное число ионов Cu^{2+} из раствора осаждается на катод (*катодное восстановление*). В отличие от электролиза с инертным анодом при электролизе с растворимым анодом на аноде не выделяется газообразный кислород.

При электрорафинировании меди примеси более благородных металлов (Ag, Au и др.) на растворимом аноде не окисляются и поэтому не переходят в раствор в форме катионов. Эти примеси собираются в виде слоя шлама на дне электролизера. Примеси менее благородных металлов (Pb, Fe, Zn и др.) также, как и медь, окисляются на аноде и переходят в раствор, но не восстанавливаются на катоде (и не загрязняют катодный продукт – очищенную медь), так как для разряда их катионов требуется более высокое напряжение, чем для разряда ионов Cu^{2+} . Таким образом, удается получить особо чистую медь – *электролитическую медь*.

Растворимые аноды используются в большинстве методов гальванотехники. Электролитическое производство покрытий металлами основано на *катодном восстановлении*. Покрываемое металлом изделие служит катодом в электролизной ячейке. В качестве анода используется металл, который применяется для покрытия. Это выгодно потому, что концентрация электролита в растворе остается примерно постоянной в течение всего процесса, так как число катионов этого металла, разряжаемых на катоде, восполняется за счет окисления того же числа атомов металла на аноде и перехода их в раствор в форме катионов.

Пример. При гальваническом серебрении применяют растворимый анод, изготовленный из серебра. Изделие, поверхность которого покрывается серебром, размещают в растворе соли серебра (I) и подсоединяют к отрицательному полюсу источника тока. Протекают следующие электродные полупроцессы:



Электролитическое нанесение оксидной (защитной) пленки на алюминий (получение *анодированного алюминия*) основано на *анодном окислении*. Изделие из алюминия, на котором хотят получить защитную пленку, используется в качестве анода в растворе подходящего электро-

лита, например, в разбавленном растворе серной кислоты, которая электролизу в этих условиях не подвергается и поэтому не расходуется. На электродах происходит электролиз воды с образованием атомных водорода и кислорода; водород в виде H_2 выделяется на катоде, а атомный кислород реагирует с материалом анода – алюминиевого изделия с образованием оксида алюминия:



В результате имеющаяся уже на поверхности алюминия естественная оксидная пленка искусственно утолщается; такая пленка хорошо предохраняет остальной металл от окисления.

Электролитическая обработка металлов является современным технологическим методом получения изделий из металлов, трудно поддающихся обработке резанием (высоколегированные стали, твердые металлы). Заготовку, предназначенную для обработки, и инструмент погружают в раствор электролита (какой-нибудь соли); заготовку подсоединяют к положительному полюсу источника тока, а инструмент – к отрицательному полюсу. На заготовке протекает анодное окисление, т.е. часть ее материала переходит в раствор (при этом на инструменте – катоде выделяется водород). Электрохимическим методом проводят обработку металлов сверлением, резанием, точением, зенкованием и шлифовкой.

Напряжение разложения электролита. Перенапряжение

Для практического осуществления электролиза конкретного электролита необходимо определенное минимальное пороговое напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах катионы и анионы. Это напряжение называется *напряжением разложения электролита*.

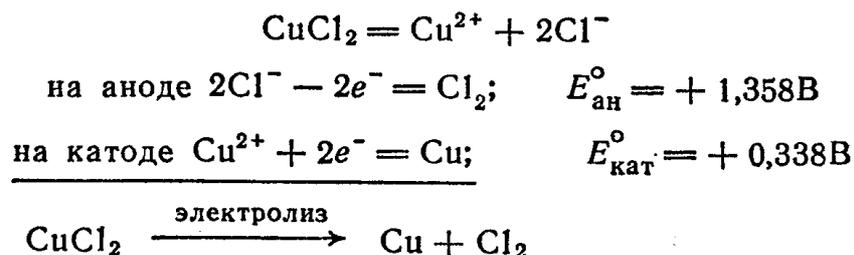
Напряжение разложения электролита – это минимальное напряжение между электродами, при котором начинает протекать электролиз.

Напряжение разложения должно быть, как минимум, равно разности электродных потенциалов, т.е. потенциалов разрядки анионов (на аноде) и катионов (на катоде) из растворов электролита:

$$\Delta E = E_{ан} - E_{кат}.$$

При стандартных условиях водного раствора ($25^\circ C$, 101,3 кПа и молярная концентрация 1 моль/л) потенциалы разрядки равны стандартным потенциалам E° соответствующих окислительно-восстановительных пар.

Пример. Требуется определить напряжение разложения хлорида меди (II) $CuCl_2$ при электролизе его водного раствора. Электролиз этого электролита протекает следующим образом:



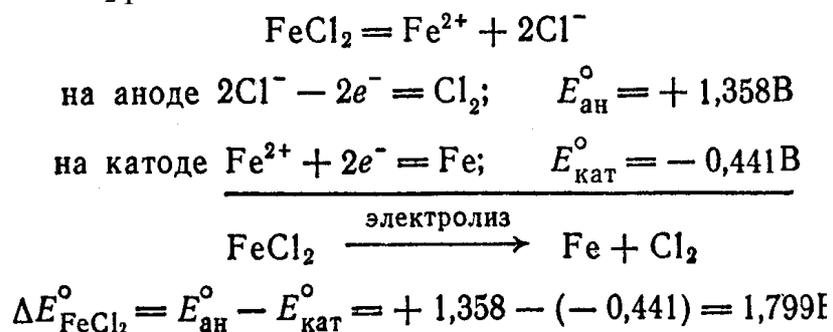
Напряжение разложения CuCl_2 при стандартных условиях составит:

$$\Delta E_{\text{CuCl}_2}^{\circ} = E_{\text{ан}}^{\circ} - E_{\text{кат}}^{\circ} = +1,358 - (+0,338) = 1,020\text{В}$$

Таким образом, для начала протекания указанной реакции электролиза в стандартных условиях достаточно напряжение 1,02 В.

Практически напряжение разложения оказывается выше, чем рассчитанное, так как каждая электролизная ячейка обладает внутренним сопротивлением. Если пренебречь этим обстоятельством, то с помощью значений E° (см. табл. 9.1) можно определить, какой из нескольких катионов или анионов при стандартных условиях будет разряжаться, на катоде и аноде соответственно.

Пример. Подвергают электролизу водный раствор, содержащий CuCl_2 и FeCl_2 . Для CuCl_2 $\Delta E^{\circ} = +1,02$ В (см. выше). Напряжение разложения FeCl_2 равно:



Следовательно, на катоде будет осаждаться медь, а не железо, поскольку напряжение разложения хлорида меди (II) меньше (+1,020 В < +1,799 В).

Электрохимическим реакциям, протекающим при электролизе на электродах, препятствуют идущие более медленно предшествующие или последующие процессы. К таким процессам относятся, прежде всего, процессы переноса частиц в растворе (подход к электроду частиц, которые будут окисляться или восстанавливаться, удаление продуктов окисления или восстановления с поверхности электродов). Кроме того, медленно протекают процессы разрушения гидратной оболочки ионов (без разрушения гидратной оболочки катион, подошедший к катоду, не сможет разрядиться), а также последующие процессы объединения ато-

мов в двухатомные молекулы таких газов, как H_2 , O_2 , Cl_2

Вследствие протекания таких препятствующих электролизу процессов напряжение разложения электролита, при котором на электродах начинается выделение конечных электролитических продуктов, должно быть больше теоретически рассчитанного значения. Повышение напряжения, необходимого для развития процесса электролиза, называется *перенапряжением*. Как правило, перенапряжение обусловлено суммарным влиянием двух или нескольких указанных выше причин.

При наличии перенапряжения потенциал катода сдвигается в сторону меньших значений, а потенциал анода сдвигается в сторону больших значений.

В результате общая разность потенциалов и тем самым реальное напряжение разложения оказывается выше, чем теоретическое значение.

Значение перенапряжения зависит от природы электролита (т.е. от химической природы ионов, которые должны разряжаться), а также от природы электрода и состояния его поверхности.

Особое практическое значение имеет *перенапряжение водорода и кислорода*. В табл. 9.2 представлены минимальные значения перенапряжения водорода и кислорода на распространенных электродах (при наименьшей плотности тока).

Т а б л и ц а 9.2

Перенапряжение водорода и кислорода на некоторых электродах

Электрод	Перенапряжение водорода, В	Электрод	Перенапряжение кислорода, В
Платина (чернь)	0	Никель	+0,12
Палладий	0	Кобальт	+0,13
Золото	-0,02	Платина (чернь)	+0,24
Платина	-0,08	Железо	+0,24
Серебро	-0,10	Медь	+0,25
Никель	-0,14	Свинец	+0,30
Графит	-0,14	Серебро	+0,40
Железо	-0,17	Кадмий	+0,42
Медь	-0,19	Палладий	+0,42
Кадмий	-0,39	Платина	+0,44
Свинец	-0,40	Золото	+0,52
Цинк	-0,48		
Ртуть	-0,57		

Явление перенапряжения нежелательно потому, что оно приводит к повышенному расходу электроэнергии. Однако иногда явление перенапряжения оказывается полезным и позволяет провести такие электрохимические процессы, которые без перенапряжения не ведут к желательному результату. Так, гальваническое хромирование возможно потому,

что наряду с влиянием концентрации электролита сказывается также влияние на процесс электролиза перенапряжение водорода. По этой же причине удается электролитически осаждать из водных растворов не только Pb, Sn и Ni, но и Fe, Cr и Zn (см. положение водорода в ряду разряжаемости катионов). С помощью электродов, на которых водород проявляет особенно высокое перенапряжение, например, ртутного электрода, удается выделять из водных растворов даже такие неблагородные металлы, как Na.

Способность анионов к разрядке также в большой степени зависит от наличия перенапряжения. Так, если из водного раствора NaCl необходимо разряжать ионы Cl^- , а не OH^- , то применяют раствор электролита высокой концентрации; этому же способствует перенапряжение кислорода. Однако влияние перенапряжения не так велико, чтобы обеспечить разрядку фторид-ионов из водного раствора:



Поэтому газообразный фтор выделяется на аноде при электролизе только расплавов фторидов.

Законы электролиза

Между количеством электричества, потребляемом при электролизе, и массой вещества, выделяющегося на электроде, имеется зависимость, открытая в 1833 г. английским физиком Фарадеем.

Масса вещества, выделяющегося на электроде при электролизе, пропорциональна количеству электричества, которое прошло через электролит:

$$m = A_e q,$$

где m – масса вещества; A_e – коэффициент пропорциональности, называемый *электрохимической эквивалентной массой*; q – количество электричества.

Этот закон электролиза называется *первым законом Фарадея*.

Если массу вещества выразить в миллиграммах (мг), количество электричества – в кулонах (Кл), то единицей электрохимической эквивалентной массы A_e будет мг/Кл.

Поскольку количество электричества q (Кл) есть произведение силы электрического тока I (в амперах, А) на продолжительность электролиза τ (с), т. е. $q = I\tau$, первый закон Фарадея можно представить в виде:

$$m = A_e / \tau.$$

Электрохимическая эквивалентная масса A_e представляет собой константу для каждого вещества в конкретной электрохимической реакции.

Электрохимическая эквивалентная масса есть отношение мас-

сы вещества, выделившейся при электролизе, к затраченному количеству электричества:

$$A_e = m/q.$$

Пример. Электрохимическая эквивалентная масса серебра составляет 1,11817 мг/Кл. Это означает, что при пропускании через раствор соли, содержащей ионы Ag^+ (которые восстановятся до Ag), электрического тока силой 1А в течение 1 с из раствора на катоде выделится 1,11817 мг серебра. (Электрохимическая эквивалентная масса серебра ранее применялась для определения единицы силы электрического тока – ампера.)

Фарадеем установлена также взаимосвязь между количествами различных веществ, выделяемыми на электродах с помощью одинакового количества электричества.

Количества двух различных веществ, которые выделяются на электродах с помощью одинакового количества электричества, обратно пропорциональны эквивалентным числам этих веществ:

$$n_A/n_B = z_B/z_A,$$

где n_A и n_B – количества веществ А и В, выделенные на электродах; z_A и z_B – эквивалентные числа веществ А и В в электрохимических (окислительно-восстановительных) реакциях.

Этот закон электролиза известен как *второй закон Фарадея*.

Пример. Две электролизные ячейки, содержащие соответственно CuSO_4 и AgNO_3 , соединены последовательно (рис. 9.8).

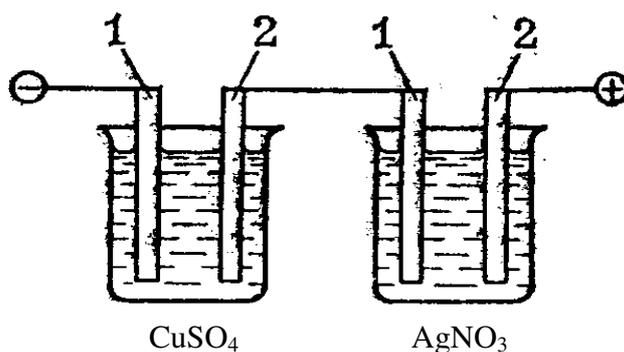


Рис. 9.8. Последовательное соединение электролизных ячеек: 1 – катоды; 2 – аноды

При протекании электролиза на катодах будут разряжаться ионы Cu^{2+} ($z = 2$) и Ag^+ ($z = 1$). Количество меди, выделившееся при потреблении количества электричества, за счет которого осаждается 1 моль серебра, составит:

$$n_{\text{Ag}}/n_{\text{Cu}} = z_{\text{Cu}}/z_{\text{Ag}}$$

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{Ag}}z_{\text{Ag}}/z_{\text{Cu}} = 1 \cdot 1/2 = 0,5 \text{ моль}$$

Зависимость, выраженная во втором законе, будет:

$$1 \text{ моль однозарядных ионов } (\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}^0)$$

$$0,5 \text{ моль двухзарядных ионов } (\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0)$$

$$1/z \text{ моль } z\text{-зарядных ионов } (\text{M}^{z+} + ze^- = \text{M}^0)$$

Практически удобнее использовать второй закон Фарадея, если ввести эквивалентные количества веществ n_{eq} .

При расходе одного и того же количества электричества на электродах выделяются одинаковые эквивалентные количества различных веществ:

$$n_{eqA} = n_{eqB}.$$

В такой формулировке второй закон Фарадея является следствием закона эквивалентов для электрохимических реакций.

Пример. Эквивалентные количества меди и серебра, выделяемые в результате электролиза (см. предыдущий пример), равны между собой:

$$n_{eq \text{ Ag}} = n_{\text{Ag}}z_{\text{Ag}} = 1 \cdot 1 = 1 \text{ моль}$$

$$n_{eq \text{ Cu}} = n_{\text{Cu}}z_{\text{Cu}} = 0,5 \cdot 2 = 1 \text{ моль}$$

Второй закон Фарадея позволяет перейти от количеств веществ к их массам:

$$m_A : m_B = M_A/z_A : M_B/z_B$$

Пример. Требуется определить массу меди, выделившейся при электролизе раствора CuSO_4 , если известно, что в последовательно соединенной электролизной ячейке при потреблении того же количества выделилось 0,2157 г серебра.

Искомая масса составит:

$$m_{\text{Cu}} = m_{\text{Ag}} \frac{z_{\text{Ag}}M_{\text{Cu}}}{z_{\text{Cu}}M_{\text{Ag}}} = 0,2157 \frac{1 \cdot 63,546}{2 \cdot 107,868} = 0,0636 \text{ г}$$

Исходя из определения эквивалентной массы уравнение второго закона Фарадея можно записать в виде:

$$M_{eq} = M/z, \quad \text{тогда} \quad m_A/m_B = M_{eq A}/M_{eq B}$$

Массы двух веществ, которые выделяются на электродах при потреблении одинакового количества электричества, прямо пропорциональ-

ны эквивалентным массам этих веществ.

Пример. Эквивалентные массы меди и серебра равны:

$$M_{eq \text{ Cu}} = 63,546/2 = 31,773 \text{ г/моль}; \quad M_{eq \text{ Ag}} = 107,868/1 = 107,868 \text{ г/моль}$$

Отношение их эквивалентных масс и отношение масс выделившихся тех же веществ (см. предыдущий пример) должны быть одинаковы:

$$M_{eq \text{ Cu}}/M_{eq \text{ Ag}} = 31,773/107,868 = 0,295; \quad m_{\text{Cu}}/m_{\text{Ag}} = 0,0636/0,2157 = 0,295$$

Как следует из законов электролиза, количество электричества, необходимое для разрядки эквивалентного количества любого вещества 1 моль, одно и то же; оно соответствует 1 моль элементарных электрических зарядов. Это количество электричества — универсальная физико-химическая величина, называемая *постоянной Фарадея F*. Ее значение:

$$F = 9,648456 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль.}$$

Числовое значение постоянной *F* называют *числом Фарадея*. Для обычных химических расчетов достаточно использовать округленное значение, равное:

$$F \approx 96485 \text{ Кл/моль} = 96485 \text{ А·с/моль} = 26,8 \text{ А·ч/моль}$$

Из определения постоянной Фарадея вытекает, что ее отношение к постоянной Авогадро соответствует значению элементарного электрического заряда:

$$\frac{F}{N_A} = e = \frac{9,648456 \cdot 10^4 \text{ (Кл/моль)}}{6,022045 \cdot 10^{23} \text{ (моль}^{-1}\text{)}} = 1,602189 \text{ Кл}$$

Электрохимическая эквивалентная масса вещества A_e зависит от электрохимической реакции и определяется как отношение:

$$A_e = M/(zF) = M_{eq}/F$$

Пример. Для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при их восстановлении до Fe^0 ($z = 2$ и 3 соответственно) значения A_e следующие:

$$A_e(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5,5847 \cdot 10^4 \text{ (мг/моль)}}{2 \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ (Кл/моль)}} = 0,2894 \text{ мг/Кл}$$

$$A_e(\text{Fe}^{3+}) = \frac{5,5847 \cdot 10^4 \text{ (мг/моль)}}{3 \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ (Кл/моль)}} = 0,1929 \text{ мг/Кл}$$

Объединив все предыдущие уравнения, можно записать:

$$m = M / \tau / (zF).$$

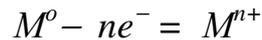
По этому уравнению проводятся все расчеты, основанные на законах электролиза.

Электрохимическая коррозия

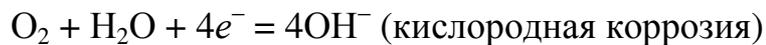
Разрушение металлов и сплавов в результате протекания на их поверхности электрохимических реакций называется *электрохимической коррозией*.

Электрохимическая коррозия развивается при контакте металлов с раствором электролита.

При электрохимической коррозии на металле протекают одновременно два процесса: окисление металла – *анодный процесс*:



и восстановление окислителя, например кислорода или катионов водорода (точнее катионов оксония) – *катодный процесс*:



Кислородная коррозия протекает в нейтральных и основных растворах, а водородная коррозия – в кислых растворах (при $pH \leq 4$).

Электролитом может служить пленка воды, которая появляется вследствие конденсации влаги на поверхности любого металла. Скорость электрохимической коррозии зависит от электропроводности раствора электролита. Чистая вода – плохой проводник электричества, атмосферная вода проводит электрический ток значительно лучше в основном из-за химического растворения в ней диоксида углерода и образования электролита – угольной кислоты H_2CO_3 . Кроме того, электропроводность атмосферной воды увеличивают промышленные газовые выбросы SO_2 (образуется в основном из серосодержащих примесей угля при его сжигании), вызывающие высокую кислотность атмосферной воды:



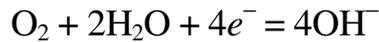
Коррозионная опасность промышленных отходящих газов велика.

Особенно коррозионно-опасным может быть место контакта двух разнородных металлов. Электрохимическая коррозия, развиваемая при контакте двух металлов, имеющих разные потенциалы в данном электролите, называется *контактной*. Коррозия металла с большим отрицательным потенциалом обычно усиливается, а коррозия металла с более положительным потенциалом замедляется. Для протекания контактной коррозии достаточно включений примеси на поверхности металла.

Пример. Процесс электрохимической коррозии в месте контакта железа и меди под действием атмосферной воды, содержащей растворенный кислород воздуха, протекает следующим образом (рис. 10.8). Железо окисляется до катионов железа(II), которые переходят в воду:



Электроны же переходят в медь и восстанавливают кислород до гидроксид-ионов:



В воде ионы Fe^{2+} и OH^- взаимно осаждают друг друга в виде практически нерастворимого гидроксида железа (II):

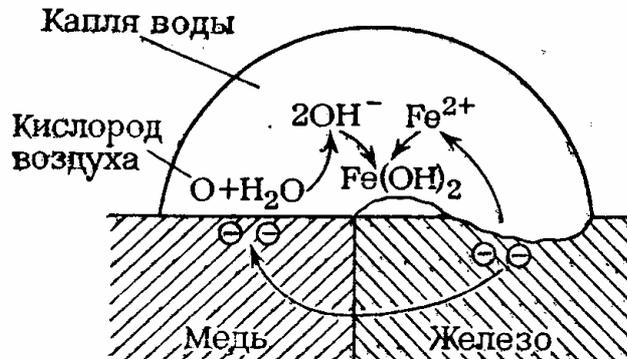
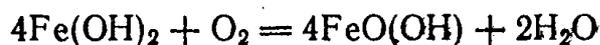


Рис. 9.9. Схема, поясняющая механизм контактной коррозии железа и меди в присутствии воды

Затем атмосферный кислород окисляет часть гидроксида железа (II), а получающийся метагидроксид железа $\text{FeO}(\text{OH})$ с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при высыхании капли образуют ржавчину – бурый рыхлый порошок:



Существуют различные способы защиты от коррозии, основанные на снижении агрессивности коррозионной среды, нанесении защитных покрытий и применении электрохимических методов – *электрохимическая защита* (рис. 9.10).

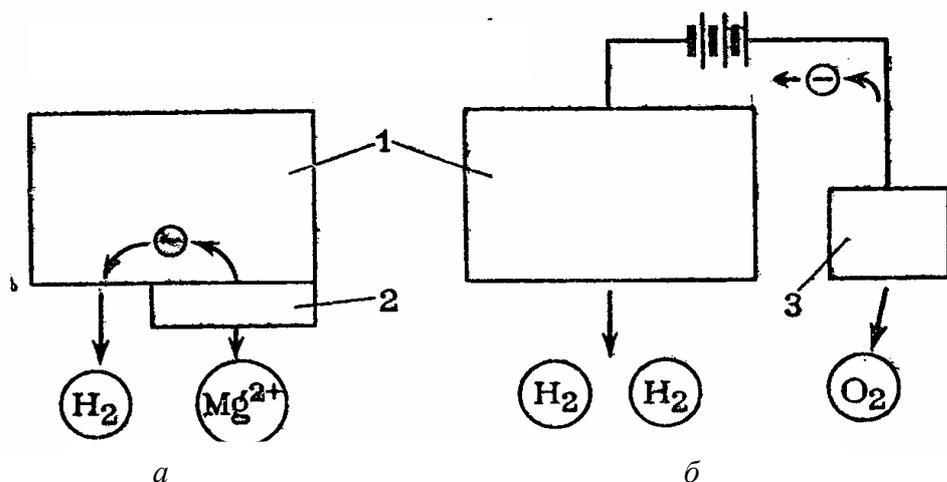


Рис. 9.10. Катодная защита от коррозии: *а* – с помощью наложенного внешнего тока; *б* – с анодом-протектором; 1 – катод – защищаемый металл (железо); 2 – анод – протектор (магний); 3 – вспомогательный анод (графит)

Один из видов электрохимической защиты – *катодная защита* заключается в том, что защищаемый металл соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а положительный полюс – с вспомогательным материалом, который будет окисляться и тем самым защищать основной металл (см. рис. 9.10, б),

Другой вид электрохимической защиты – *протекторная защита* осуществляется путем присоединения к защищаемому металлу *протектора* – более активного (т.е. менее благородного металла), который легче окисляется и тем самым предохраняет основной металл от коррозии (см. рис. 10.9, а). Так, для защиты от коррозии изделий из железа и его сплавов в качестве протектора обычно применяют магний.

Электрохимическая защита используется в широких масштабах и в судостроении.

Библиографический список

1. **Глинка, Н.Л.** Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
2. **Кузьменко, Н.Е.** Краткий курс химии / Н.Е.Кузьменко, В.В. Еремин, В.А.Попков. – М.: Высшая школа, 2000. – 415 с.
3. **Коровин Н.В.** Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 559 с.
4. **Олиференко, Г.Л.** Химия: учебное пособие для студентов заочного обучения специальностей 260100, 260200, 170400 / Г.Л. Олиференко, Г.Н.Федотов. – М.: МГУЛ, 2004. – 100 с.
5. **Фримантл М.** Химия в действии. В 2 частях. Ч. I и II. – М.: Мир, 1991. – 528 с.
6. **Шретер, В.** Химия / В.Шретер, К.Х.Лаутеншлегер, Х. Бибрак, А.Шнабел. – М.: Химия, 1989. – 649 с.
7. **Зубович, И.А.** Неорганическая химия.– М.: Высшая школа, 1989. – 432 с.
8. **Красовицкая, Т.И.** Электронные структуры атомов и химическая связь. – М.: Просвещение, 1972. – 222 с.
9. **Коровин, Н.В.** Лабораторные работы по химии / Н.В. Коровин, Э.И. Мигулина, Н.Г.Рыжова. – М.: Высшая школа, 1998. – 256 с.
10. CD-ROM «Химия для всех. Вер. 2.1» 1999. \ vsedyakin@glasnet.ru
11. **Жилин, Ю.Н.** Введение в химию (основные понятия, определения, законы). – М.: Издательство МГУЛ, 2003. – 30 с.
12. **Неклюдов, А.Д.** Практический курс по общей химии, биотехнологии и экологическим основам производств: учебное пособие для студентов спец. 260300 / А.Д. Неклюдов, А.Н.Иванкин, Г.Н.Федотов. – М.: МГУЛ, 2004. – 500 с.
13. **Дьяченко, Л.А.** Химия: учебное пособие для студентов заочного отделения/ Л.А.Дьяченко, В.П.Лосев, Г.Л.Олиференко. – М.: МГУЛ, 1997. – 94 с.
14. **Тележкин, В.В.** Общая химия. Задания для индивидуальных работ: учебное пособие для студентов всех специальностей/ В.В.Тележкин, А.Н.Иванкин, Г.Л.Олиференко. – М.: МГУЛ, 2001. – 108 с.
15. **Олиференко, Г.Л.** Аналитическая химия: Учебное пособие для студентов спец. 2603 – М.: МГУЛ, 1998. – 48 с.
16. **Иванкин, А.Н.** Основные химические реакции. – М.: МГУЛ, 1995. – 56 с.
17. **Жилин, Ю.Н.** Избранные главы общей химии с примерами решения задач: Учебное пособие для студентов дистанционной формы обучения всех технических спец. – М.: МГУЛ, 2004. – 124 с.

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Основные понятия и законы химии.....	4
Предмет химии	4
Вещества в химии	5
Химические реакции.....	6
Классификация и виды химических реакций.....	8
Чистые вещества и смеси веществ.....	10
Простые и сложные вещества. Синтез и анализ веществ.....	12
Химическое соединение. Простые вещества.....	14
Атомы и химические элементы. Распространенность элементов в.... природе.....	15
Молекулы химических соединений.....	17
Символы химических элементов	20
Химические формулы веществ	21
Уравнения химических реакций	23
Закон сохранения массы	26
Относительная атомная масса	27
Относительная молекулярная масса.....	28
Закон постоянства состава. Закон кратных отношений	29
Количество вещества	31
Молярная масса	33
Эквивалент	34
Химические газовые законы	37
Молярный объем газа	39
Состояние идеального газа	41
Уравнение состояния идеального газа	42
Стехиометрические расчеты по уравнениям реакций	44
Глава 2. Строение атома.....	47
Развитие представлений о сложном строении атома	47
Квантовые числа электронов	50
Распределение электронов в атомах	54
Радиоактивные превращения	58
Глава 3. Периодическая система химических элементов.....	62
Периодический закон	62
Строение Периодической системы	63
Строение атома и Периодический закон	65
Валентность элементов и Периодическая система.....	67
Свойства элементов и Периодическая система	70
Значение Периодического закона и Периодической системы	74
Глава 4. Химическая связь и строение молекул.....	75
Типы химической связи	75
Общее понятие о ковалентной связи	76
Ковалентные связи в молекулах и атомных кристаллических решетках.....	77

Квантово-химическое объяснение ковалентной связи	79
Ковалентные σ -связи между s -орбиталями (σ_{s-s} -связи)	79
Ковалентные σ -связи между p -орбиталями (σ_{p-p} -связи)	83
Ковалентные σ -связи между s - и p -орбиталями (σ_{s-p} -связи)	84
Ковалентные π -связи между p -орбиталями (π_{p-p} -связи)	85
Гибридизация атомных орбиталей	89
Ковалентные связи с участием атома углерода	94
Ковалентные σ , π -связи в многоатомных молекулах неорганических соединений.....	99
Полярность ковалентных связей. Электроотрицательность элементов	102
Полярные молекулы	105
Образование ковалентной связи при участии неподеленных электронных пар	107
Ионная связь	109
Ионные кристаллы	113
Водородная связь	116
Металлическая связь	117
Проводники, диэлектрики и полупроводники	121
Связь в комплексных соединениях	125
Валентность и степень окисления элементов	131
Координационное число	140
Влияние межмолекулярных сил на структуру и свойства соединений	141
Влияние водородных связей	141
Влияние Ван-дер-Ваальсовых сил	143
Глава 5. Энергетика и термодинамика химических реакций.....	145
Солнечная энергия в горючих материалах	145
Термодинамика	148
Системы и их окружение	148
Функции состояния	149
Энергия системы	149
Внутренняя энергия	150
Температура	150
Передача энергии.....	150
Теплота	151
Работа	151
Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии)	152
Реакции, проводимые при постоянном объеме	153
Реакции, проводимые при постоянном давлении	154
Энтальпия	155
Изменение энтальпии при химических реакциях	155
Стандартные изменения энтальпии	156
Стандартная молярная энтальпия образования	157
Стандартная молярная энтальпия сгорания	159
Стандартная молярная энтальпия нейтрализации	160
Другие изменения энтальпии	160
Фазовые превращения	160
Калориметрия	161
Калориметрическая бомба	164
Пламенный калориметр	165

Калорийность пищи	167
Закон Гесса	169
Энтальпийные диаграммы	172
Энтальпии химических связей	175
Определение энтальпий связей	177
Определение средней энтальпии связи С—Н	178
Интерпретация и практическое использование энтальпий связей	179
Устойчивость бензола	182
Энтальпия кристаллической решетки	183
Цикл Борна-Габера	184
Интерпретация энтальпий решетки	184
Энтальпии растворения и гидратации	187
Энтропия	189
Второй закон термодинамики	191
Некоторые формулировки второго закона термодинамики	191
Изменения энтропии в химических реакциях	191
Изменения энтропии для окружения термодинамической системы	193
Суммарное изменение энтропии при протекании химической реакции	194
Третий закон термодинамики	195
Свободная энергия Гиббса	195
О чем позволяет судить изменение свободной энергии системы ΔG ..	199
Равновесие	199
Полезная работа	199
Оценка возможности получения металлов из их оксидов	
по величине ΔG	200
Диаграммы Эллингема	202
Источники энергии	203
Возобновляемые и невозобновляемые источники энергии	205
Традиционные источники энергии	205
Нетрадиционные источники энергии	207
Прямое преобразование солнечной энергии	207
Биомасса	208
Запасание энергии	210
Химические источники тока и топливные элементы	211
Потребление энергии в прошлом, настоящем и будущем	212
Глава 6. Химическое равновесие и закон действующих масс	217
Обратимость реакций	217
Принцип Ле Шателье. Смещение химического равновесия	219
Закон действующих масс	222
Кинетический вывод закона действующих масс	226
Факторы, влияющие на химическое равновесие с учетом закона действующих масс	230
Глава 7. Растворы и электролиты	235
Растворимость веществ. Состав растворов	239
Расчеты в объемном анализе	244
Электролитическая диссоциация растворов	247
Сила электролитов	252
Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН)	255

Основания, кислоты и соли в теории электролитической диссоциации Аррениуса	258
Ионные реакции	263
Реакции нейтрализации	265
Гидролиз	265
Реакции осаждения	270
Окислительно-восстановительные реакции. Основные понятия и определения	273
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций .	278
Окислительно-восстановительные реакции в водных растворах	281
Кислотно-основные реакции. Протонная теория кислот и оснований	285
Кислотно-основные реакции в водных растворах	288
Важнейшие кислотно-основные реакции в трактовке протонной теории	292
Ионные равновесия в растворах слабых электролитов с учетом обратимости последних и закона действующих масс	296
Произведение растворимости и ионная сила	300
Глава 8. Кинетические закономерности химических реакций	304
Скорость химической реакции	304
Как экспериментально определить скорость реакции	305
Определение скорости реакции графическим методом	307
Методы измерения скорости реакции	308
Порядок реакции и константы скорости	310
Экспериментальное определение порядка реакции и константы скорости	312
Определение кинетических характеристик реакции из анализа кривой скорости.....	314
Реакции с нецелочисленным порядком	315
Метод интегрирования кинетического уравнения	317
Период полупревращения	318
Зависимость константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса	318
Почему важно исследовать влияние температуры на скорость химических реакций	321
Механизмы протекания и катализ химических реакций	322
Молекулярность реакции	323
Теория столкновений	324
Концентрация и теория столкновений	324
Температура и теория столкновений	325
Вывод уравнения Аррениуса	326
Теория переходного состояния	326
Катализ.....	328
Автокатализ.....	330
Теория промежуточных соединений для объяснения действия катализаторов	330
Типы катализаторов	330
Гомогенный катализ	331
Гомогенный катализ в газовой фазе	331
Гомогенный катализ в водной фазе	331

Гетерогенный катализ	333
Адсорбционная теория гетерогенного катализа	334
Классы гетерогенных катализаторов	335
Каталитические преобразователи	336
Промоторы и каталитические яды	337
Ферментативный катализ	337
Свойства ферментов	337
Болезни, связанные с недостатком или избытком ферментов в организме	341
Ферментация (брожение)	342
Глава 9. Электрохимия	343
Предмет электрохимии	343
Электрохимический ряд напряжений	344
Стандартные электродные потенциалы	347
Гальванические элементы	351
Электрические аккумуляторы	356
Уравнение электродного потенциала	357
Электролиз. Принципиальные различия гальванического элемента и электролизера	359
Электролиз в водном растворе	361
Электролиз с растворимым анодом	364
Напряжение разложения электролита. Перенапряжение	367
Законы электролиза	370
Электрохимическая коррозия	374
Библиографический список	377
Оглавление.....	378

1	H Водород s ¹ 1,00794	2	He Гелий s ² 4,0026
3	Li Литий s ¹ 6,941	4	Be Бериллий s ² 9,0121
5	Na Натрий s ¹ 22,9897	10	Ne Неон s ² 20,1797
11	K Калий s ¹ 39,0983	18	Ar Аргон s ² 39,948
19	Rb Рубидий s ¹ 85,468	36	Kr Криптон s ² 83,798
37	Cs Цезий s ¹ 132,91	54	Xe Ксенон s ² 131,29
55	Fr Франций s ¹ 223,02	86	Rn Радон s ² 222,04
119	Uue Унуненний s ¹ 316	118	Uuo Унунстий s ² 294
3	Li Литий s ¹ 6,941	4	Be Бериллий s ² 9,0121
11	Na Натрий s ¹ 22,9897	12	Mg Магний s ² 24,3050
19	K Калий s ¹ 39,0983	20	Ca Кальций s ² 40,078
37	Rb Рубидий s ¹ 85,468	38	Sr Стронций s ² 87,62
55	Cs Цезий s ¹ 132,91	56	Ba Барий s ² 137,33
87	Fr Франций s ¹ 223,02	88	Ra Радий s ² 226,02
119	Uue Унуненний s ¹ 316	120	Ubn Унбунний s ² 320
5	B Бор s ² 10,811	6	C Углерод s ² 12,0107
11	Al Алюминий s ² 26,9815	14	Si Кремний s ² 28,0855
31	Ga Галлий s ² 69,723	32	Ge Германий s ² 72,63
49	In Индий s ² 114,82	50	Sn Олово s ² 118,71
81	Tl Таллий s ² 204,37	82	Pb Свинец s ² 207,19
113	Uut Унунтрий s ² 284	114	Uuq Унунквадий s ² 289
5	B Бор s ² 10,811	6	C Углерод s ² 12,0107
11	Al Алюминий s ² 26,9815	14	Si Кремний s ² 28,0855
31	Ga Галлий s ² 69,723	32	Ge Германий s ² 72,63
49	In Индий s ² 114,82	50	Sn Олово s ² 118,71
81	Tl Таллий s ² 204,37	82	Pb Свинец s ² 207,19
113	Uut Унунтрий s ² 284	114	Uuq Унунквадий s ² 289
5	B Бор s ² 10,811	6	C Углерод s ² 12,0107
11	Al Алюминий s ² 26,9815	14	Si Кремний s ² 28,0855
31	Ga Галлий s ² 69,723	32	Ge Германий s ² 72,63
49	In Индий s ² 114,82	50	Sn Олово s ² 118,71
81	Tl Таллий s ² 204,37	82	Pb Свинец s ² 207,19
113	Uut Унунтрий s ² 284	114	Uuq Унунквадий s ² 289

57	La Лантан f ⁷ 138,91	58	Ce Церий f ⁷ 140,12	59	Pr Прозермий f ⁷ 140,90	60	Nd Неодим f ⁷ 144,24	61	Pm Прометий f ⁶ 145	62	Sm Самарий f ⁷ 150,35	63	Eu Европий f ⁷ 151,96	64	Gd Гадолиний f ⁷ 157,25	65	Tb Тербий f ⁷ 158,92	66	Dy Диспрозий f ⁷ 162,50	67	Ho Гольмий f ⁷ 164,93	68	Er Эрбий f ⁷ 167,26	69	Tm Тулий f ⁷ 168,93	70	Yb Иттербий f ⁷ 173,04	71	Lu Лютеций f ⁷ 174,97
89	Ac Актиний f ⁷ 227,02	90	Th Торий f ¹⁴ 232,03	91	Pa Протактиний f ¹⁴ 231,03	92	U Уран f ¹⁴ 238,02	93	Np Нептуний f ¹⁴ 237,04	94	Pu Плутоний f ¹⁴ 244,06	95	Am Америций f ¹⁴ 243,06	96	Cm Кюрий f ¹⁴ 247,07	97	Bk Берклий f ¹⁴ 247,07	98	Cf Калифорний f ¹⁴ 251,07	99	Es Эйнштейний f ¹⁴ 252,08	100	Fm Фермий f ¹⁴ 257,10	101	Md Менделеев f ¹⁴ 258,10	102	No Нобелий f ¹⁴ 259,10	103	Lr Лоуренсий f ¹⁴ 260,10

Периодическая таблица Д.И. Менделеева

Растворимость оснований, кислот и солей в воде

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	Н	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	-	Н	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	?	?
HSO ₃ ⁻	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	Н	Р	Р
HSO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	Н	?
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	М	?	?	М	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻	Р	?	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	Н	?	?	?	Н	?	?	?	?	М	Н
H ₂ PO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	Р	Р	Р	?	-	?	?
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н	Н	Н	Н	Н	?	Н	?	Н
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	Р	?
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	?	?	Н	Н	?	?	Н	?	?

Р – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O); Н – не растворяется; М – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O);
 -- в водной среде разлагается; ? – нет достоверных сведений о существовании соединений

Учебное издание

Олиференко Галина Львовна

Иванкин Андрей Николаевич

ХИМИЯ

Редакция авторов

Компьютерный набор и верстка авторов

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2009 год.

Подписано в печать 2016 Формат 60x90/16 Бумага 80 г/м²

Гарнитура "Таймс". Ризография. Усл. печ. л. 24,0

Тираж 200 экз.

Заказ N 110

Издательство Московского государственного университета леса.
141005. Мытищи –5. Московской обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ
Телефон: (095) 588-57-62
e-mail: izdat@mgul.ac.ru
