Коренев Ю.М., Овчаренко В.П., Морозова Н.И.

ОБЩАЯ ХИМИЯ



СУНЦ МГУ



Специализированный учебно-научный центр (факультет) — школа-интернат имени А.Н. Колмогорова Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

### Н.И. Морозова

# Общая химия

пособие для 11 классов

Москва - 2021

Научно-издательский центр «Луч»

УДК 373:54 ББК 24.2я72 К66

#### Морозова Н.И.

К66 **Общая химия: пособие для 11 классов**. – М.: ООО «Луч», 2021. – 352 с. ISBN 978-5-87140-429-4

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с программой курса общей и неорганической химии Специализированного учебнонаучного центра МГУ (школы имени А.Н. Колмогорова).

Пособие знакомит школьников с основными понятиями и законами химии, строением вещества, химической термодинамикой и кинетикой, свойствами растворов и окислительно-восстановительными процессами. Каждая глава содержит разбор задач по теме и комплект для самостоятельного решения. Мелким шрифтом выделен материал, предназначенный только для профильных классов.

В книге используются материалы предыдущих публикаций Ю.М. Коренева, В.П. Овчаренко и Н.И. Морозовой.

Пособие может быть полезно учащимся старших классов, абитуриентам и учителям средних школ.

УДК 373:54 ББК 24.2я72

Рецензент канд. хим. наук *С.Б. Хребтова* 

Художественный и технический редактор *О.В. Колясников* 

## Основные понятия и законы химии

#### 1.1. Основные понятия и определения

Тысячелетия назад человек стал изготавливать орудия труда. Он научился обрабатывать камни; прикрепив заостренный камень к деревянной палке, сделал первый каменный топор. Но даже заостренный камень оставался камнем, дерево – деревом. Сами вещества при этом не менялись, а можно было изменить только форму предметов. Однако молния могла зажечь лес, дерево горело, и на месте пожара человек находил чёрную золу, сладкий сок мог прокиснуть и бродил. Люди заметили, что иногда природа веществ меняется. Сейчас мы знаем, что это – результат химических превращений.

**Химия** — наука, изучающая строение веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава и (или) строения, и законы, по которым происходят эти превращения. Объектами химических исследований являются химические элементы и их комбинации, т. е. простые и сложные вещества.

Химия как наука существует недолго (около 400 лет). Однако химические знания и химическая практика (как ремесло) прослеживаются с древнейших времен — это выплавка металлов и стекла, получение красителей и косметических средств, выделка кож.

Одним из основных понятий химии и других естественных наук является *атом*. Этот термин имеет давнее происхождение; он насчитывает уже около 2500 лет. Впервые понятие атома зародилось в Древней Греции, примерно в V в. до н. э. Основоположниками атомистического учения были древнегреческие философы Левкипп<sup>1</sup> и его ученик Демокрит<sup>2</sup>. Именно они выдвинули идею о дискретном строении материи и ввели термин «атом». Демокрит определял атом как наименьшую, далее неделимую, частицу материи. По представлениям Левкиппа и Демокрита, видов атомов немного, а все разнообразие веществ, существующих в природе, объясняется тем, что разные виды атомов могут связываться между собой в различных соотношениях.

Учение Демокрита не получило широкого распространения, и в течение большого исторического периода в химии (а во времена средневековья – алхимии)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Левкипп – древнегреческий философ, основоположник атомистики. О жизни Левкиппа практически ничего не известно.

 $<sup>^2</sup>$  Демокрит — древнегреческий философ-материалист, родился около 460 г. до н. э., умер около 370 г. до н. э.

господствовала теория Аристотеля (384 — 322 гг. до н. э.). Согласно учению Аристотеля, основными началами природы являются абстрактные «принципы»: холод, тепло, сухость и влажность, при комбинации которых образуются четыре основных «элемента-стихии»: земля, воздух, огонь и вода.

И только в начале XIX столетия английский ученый Джон Дальтон<sup>3</sup> возвращается к атомам как наименьшим частицам материи и вводит в науку этот термин. Этому предшествовали работы таких замечательных ученых, как Р. Бойль (в книге «Химик-скептик» он нанес сокрушительный удар по представлениям алхимиков), Дж. Пристли и К.В. Шееле (открытие кислорода), Г. Кавендиш (открытие водорода), А.Л. Лавуазье (попытка составить первую таблицу простых веществ), М.В. Ломоносов (основные положения атомно-молекулярного учения, закон сохранения массы), Ж.Л. Пруст (закон постоянства состава) и многие другие.

Открытия в области физики, сделанные в конце XIX – первой трети XX столетий, заставили ученых совершенно иначе смотреть на атомномолекулярное учение. Оказалось, что атом обладает сложным строением и не является наименьшей частицей материи.

Здесь мы не будем приводить устаревшее определение этого понятия, а сразу дадим формулировку, базирующуюся на современных представлениях.

Атом (греч.  $\alpha$ тоµо $\zeta$  – неделимый) — это наименьшая частица химического элемента, способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем его свойств. Атом представляет собой электронейтральную микросистему, состоящую из положительно заряженного ядра и соответствующего числа электронов.

Химический элемент – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химический элемент – это понятие, а не материальная частица. Это не атом, а совокупность атомов, характеризующихся определенным признаком – одинаковым зарядом ядра.

Электрон [др.-греч. ηλεκτρον «янтарь» (хорошо электризуется при трении)] — стабильная элементарная частица, несущая элементарный *отрицательный* заряд (равный  $1,6\cdot10^{-19}$  Кл) и имеющая массу покоя, равную  $9,109\cdot10^{-31}$  кг =  $5,486\cdot10^{-4}$  а. е. м.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Джон Дальтон (6.09.1766 – 27.07.1844) – английский физик и химик, член Лондонского королевского общества. Разработал теорию газовых смесей, выдвинул и обосновал основные положения химической атомистики, ввел понятие атомного веса. Открыл закон кратных отношений. Составил первую таблицу относительных атомных весов, приняв за единицу атомный вес водорода. Предложил

В химии и в физике при решении многих задач заряд электрона принимают за -1, и заряды всех остальных частиц выражают в этих единицах. Электроны входят в состав атомов всех элементов.

**Протон** [греч.  $\pi\rho\omega$ тоо «первый»] — элементарная частица, являющаяся составной частью ядер атомов всех химических элементов, обладающая массой покоя  $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}$  кг = 1,007 а. е. м. и элементарным *положительным* электрическим зарядом, равным по величине заряду электрона, т. е.  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Число протонов в ядре определяет порядковый номер (Z) химического элемента.

**Нейтрон** [лат. neutrum «ни то, ни другое»] – электрически *нейтральная* элементарная частица с массой покоя, несколько превышающей массу покоя протона  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \, \mathrm{kr} = 1,009 \, \mathrm{a. \, e. \, m.}$ 

Наряду с протоном нейтрон входит в состав всех атомных ядер (за исключением ядра изотопа водорода  $^1{\rm H}$ , представляющего собой один протон).

Обобщающее (групповое) название протонов и нейтронов – нуклоны.

**Таблица 1** Некоторые характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома

Элемен-		Mac	ca	Электрический заряд	
тарная частица	Обозна- чение	в единицах СИ (кг)	в а. е. м.	в Кл	в единицах заряда электрона
Электрон	<i>e</i> <sup>-</sup>	$9,109 \cdot 10^{-31}$	5,468·10 <sup>-4</sup>	1,6.10-19	-1
Протон	p	1,672·10 <sup>-27</sup>	1,007	1,6.10-19	1
Нейтрон	n	1,675·10 <sup>-27</sup>	1,009	0	0

**Массовое число** (A) — общее число нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре.

$$A = Z + N$$
.

где A — массовое число, N — число нейтронов, Z — порядковый номер (число протонов)

**Нуклид** [лат. nucleus «ядро»] — общее название атомного ядра, характеризующегося определенным числом протонов (Z) и нейтронов (N), т. е. величиной положительного заряда и массовым числом.

Для того чтобы указать химический элемент, достаточно назвать только одну величину – заряд ядра, т. е. порядковый номер элемента в

периодической системе. Для определения нуклида этого недостаточно, надо указать также и его массовое число.

Радиоактивные ядра называют радионуклидами.

**Изотопы** [греч.  $1\sigma$ о $\zeta$  «одинаковый» +  $\tau$ о $\pi$ о $\zeta$  «место»] — нуклиды, имеющие одинаковое число протонов, но различающиеся массовыми числами.

Изотопы занимают одно и то же место в периодической системе, это атомы одного и того же химического элемента. Например:  $^{22}_{11}$  Na ,  $^{23}_{11}$  Na ,  $^{24}_{11}$  Na – изотопы натрия.

**Изобары** [греч.  $\iota\zeta_0$  – равный +  $\beta\alpha\rho\sigma\sigma$  – вес] – нуклиды, имеющие одинаковые массовые числа, но различное число протонов (т. е. относящиеся к различным химическим элементам). Например:  ${}^{90}\text{Sr}$ ,  ${}^{90}\text{Y}$ ,  ${}^{90}\text{Zr}$ .

**Изотоны** – нуклиды с одинаковым числом нейтронов. Например:  $^{24}_{12}$  Mg (Z = 12, N = 12) и  $^{23}_{11}$  Na (Z = 11, N = 12).

Довольно долго химики не делали чёткого различия между атомами и молекулами простых веществ. В 1811 г. А. Авогадро<sup>4</sup> предложил гипотезу, которая позволяла однозначно определить эти понятия, однако современники ее не оценили, и она получила признание только в 1860 г., после состоявшегося в Карлсруэ (Германия) первого международного съезда химиков, когда молекула стала пониматься как мельчайшая частица вещества, участвующая в его химических превращениях. По мере развития естественных наук определение молекулы претерпело некоторые изменения.

**Молекула** [уменьшительное от лат. moles «масса»] — это наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию $^5$ . Состоит из атомов одного или различных химических элементов и существует как единая динамическая система атомных ядер и электронов.

Атомы удерживаются в молекуле с помощью химических связей. Молекула имеет постоянный состав (качественный и количественный) и

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ди Кваренья э ди Черрето (9.08.1776 – 9.07.1856) — итальянский физик и химик. Сформулировал закон Авогадро, опубликовал более 40 статей, относящихся к другим областям естествознания. Впервые дал электрохимическое толкование химическим процессам, расположил элементы в непрерывный электрохимический ряд, высказал новые идеи в области термохимии.

 $<sup>5\ \</sup>dot{V}$  этого определения есть свои недостатки. Попробуйте самостоятельно сформулировать, какие именно.

обладает совокупностью свойств, позволяющих отличить одну молекулу от других, в том числе от молекул того же состава (*изомеров*).

**Изомеры** – молекулы, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую молекулярную формулу и, соответственно, одинаковую молекулярную массу), но различающиеся строением и, как следствие, свойствами.

В случае одноатомных молекул (например, благородных газов) понятия атома и молекулы совпадают. Кроме атомов и молекул, существуют и другие структурные единицы: ионы и радикалы.

**Ион** [греч. 10V «идущий»] — электрически заряженная частица, образовавшаяся из атома (или группы атомов) в результате присоединения или потери электронов.

Положительно заряженные ионы называются **катионами** [греч. кατα «вниз» + ион], отрицательно заряженные — **анионами** [греч. ανα «вверх» + ион].

Ионы обозначают химическими символами с правым верхним индексом, указывающим знак и величину заряда в единицах заряда электрона. Например:  $K^+$  – катион калия,  $Fe^{2+}$  – катион железа (II),  $NH_4^+$  – катион аммония,  $Cl^-$  – анион хлора (хлорид-анион),  $S^{2-}$  – анион серы (сульфид-анион),  $SO_4^{2-}$  – сульфат-анион.

**Радикал** [лат. radicalis «коренной»] – частица (атом или группа атомов) с неспаренным электроном.

Парамагнитные молекулы, например,  $O_2$ , NO, NO<sub>2</sub>, имеющие неспаренные электроны, не принято считать радикалами. Радикалы обладают высокой реакционной способностью. Если необходимо указать, что данная частица является радикалом, то около формулы ставят точку, которая обозначает наличие неспаренного электрона. Например:  $H \cdot -$  радикал водорода,  $Cl \cdot -$  радикал хлора,  $\cdot CH_3 -$  радикал метил.

**Простое вещество** – вещество, состоящее из атомов одного химического элемента.

**Сложное вещество**, или соединение – вещество, состоящее из атомов разных химических элементов. Например:  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ , NO.

Простое вещество – это форма существования химического элемента. Многие элементы могут существовать в виде нескольких простых веществ. Например, из атомов углерода образованы графит, алмаз, карбин, фуллерены, графен; фосфор может существовать в нескольких

видах, из которых наиболее известны белый, красный и чёрный; из атомов кислорода образуются два простых вещества — озон и кислород.

**Аллотропия** [греч.  $\alpha\lambda\lambda$ о $\sigma$  «другой» +  $\tau$ ро $\pi$ ε «поворот»] — способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся количеством атомов в молекуле (например,  $O_2$  и  $O_3$ ) или разной структурой кристаллических решёток (графит и алмаз), которые называются **аллотропными модификациями**.

Полиморфизм [греч. πολιμορφοσ «многообразный»] — способность твёрдых веществ существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и различными свойствами. Такие формы называются полиморфными модификациями.

Например, формуле  $FeS_2$  соответствуют два вещества с различными кристаллическими структурами: пирит (кубическая кристаллическая решётка) и марказит (ромбическая кристаллическая решётка). Являются ли эти вещества аллотропными модификациями? Нет, это *полиморфные* модификации.

Аллотропия относится только к *простым* веществам и рассматривает как различие в составе их молекул, так и различие в строении кристаллических решёток. Если речь идет о различии в строении кристаллических решёток простых веществ, то понятия полиморфизм и аллотропия совпадают. Например, о графите и алмазе можно сказать, что это аллотропные модификации, а можно – полиморфные модификации.

**Изоморфизм** [греч.  $\iota \zeta$ о «равный, подобный» +  $\mu$ орфє – «форма»] – способность сходных по составу веществ образовывать смешанные кристаллы, в которых близкие по размеру атомы, ионы или атомные группировки случайным образом замещают друг друга.

Например, в кристаллах алюмокалиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ионы калия могут быть замещены ионами рубидия или аммония, а ионы  $Al^{3+}$  ионами  $Cr^{3+}$  или  $Fe^{3+}$  без изменения кристаллической решётки. В этом случае говорят, что алюмокалиевые и алюморубидиевые квасцы изоморфны.

#### Виды аллотропии

# 1. Образование нескольких видов молекул, содержащих различное число атомов

**Кислород** образует две аллотропные модификации:  $O_2$  (кислород) и  $O_3$  (озон). Они различаются как по физическим, так и по химическим свойствам.

Кислород  $O_2$  — бесцветный газ, без запаха. Озон  $O_3$  — газ голубого цвета с характерным запахом (даже свое название он получил от греч.  $\omega \zeta \epsilon \iota \nu$  «пахнуть»). В жидком и твёрдом состояниях кислород окрашен в бледно-голубой цвет. Озон в жидком состоянии интенсивно окрашен в фиолетовый цвет, в твёрдом состоянии имеет чёрно-фиолетовую окраску. Кислород парамагнитен, озон диамагнитен.

**Таблица 2** Физические свойства кислорода и озона

	Ткип, ℃	<i>Т</i> пл, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup> (в жидком состоянии)
$O_2$	-182,8	-218,2	1,140
O <sub>3</sub>	-112	-193	1,571

По химической активности кислород и озон резко различаются. Озон более реакционноспособен, чем кислород, и является более сильным окислителем. Несмотря на то, что кислород взаимодействует со многими веществами, эти реакции протекают, как правило, при повышенной температуре. Озон же реагирует в таких условиях, когда кислород остается «инертным», например:

$$O_3 + 2 KI + H_2O = O_2 + I_2 + 2 KOH;$$
  
 $PbS + 2 O_3 = PbSO_4 + O_2.$ 

Озон окисляет также ртуть и серебро до оксидов. Кислород в подобные реакции не вступает.

**Фосфор.** Хорошо описаны три аллотропные модификации фосфора: белый, красный и чёрный. Белый фосфор состоит из тетраэдрических молекул  $P_4$ . Красный и чёрный фосфор можно рассматривать как полимерные молекулы  $P_n$ . В твёрдом состоянии все три модификации отличаются строением кристаллических решёток и, соответственно, физическими свойствами.

**Таблица 3** Физические свойства фосфора

	Ткип, °С	Тпл, °С	Плотность, $\Gamma$ /см <sup>3</sup>
белый	280	44	1,82
красный		585–600	2,34
чёрный			2,69

Все аллотропные модификации фосфора также проявляют значительное различие и в химических свойствах. Белый фосфор – наиболее активная форма, а чёрный – наименее активная. Белый фосфор медленно окисляется на воздухе уже при обычной температуре (чем обусловлено его свечение), в то время как красный и чёрный устойчивы на воздухе и загораются только при нагревании (температуры самовоспламенения: красного фосфора 250°C, чёрного 400°C). Белый фосфор ядовит, чёрный и красный нетоксичны.

#### 2. Образование различных кристаллических решёток

Этот случай аллотропии можно рассматривать также и как полиморфизм простых веществ.

**Углерод.** Для углерода известен целый ряд аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин (чаоит), поликумулен, фуллерены, графен, нанотрубки и др.

Графит и алмаз образуют атомные кристаллические решётки, различающиеся строением. Эти два вещества резко отличаются по своим физическим свойствам:

алмаз бесцветный, прозрачный, графит чёрно-серого цвета, непрозрачный; алмаз—самое твёрдое вещество, графит— мягкий; алмаз не проводит электрический ток, графит— проводник. При обычных условиях алмаз является метастабильной (менее устойчивой) формой, при нагревании ( $t > 1000^{\circ}$ C) он переходит в графит. Возможен и переход графита в алмаз, протекающий при более высокой температуре и обязательно при очень высоком давлении.

Карбин и поликумулен представляют собой бесконечные цепи из атомов углерода. Графен – бесконечная плоскость из атомов углерода.

Фуллерены — вещества молекулярного строения, молекулы которых напоминают футбольный мяч или мяч для регби. Состав молекул может быть различным ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и др.).

**Олово.** Хорошо известны две аллотропные модификации олова — серое и белое. Серое олово ( $\alpha$ -форма) существует при температуре ниже 13,2°С, проявляет полупроводниковые свойства. Это очень хрупкое вещество с плотностью 5,846 г/см³. Белое олово ( $\beta$ -форма) устойчиво выше 13,2°С. По физическим свойствам — типичный металл серебристо-белого цвета, хорошо проводит тепло и электрический ток, пластично, плотность 7,295 г/см³. Выше 173°С  $\beta$ -олово переходит в другую модификацию —  $\delta$ -олово, которое имеет другое строение кристаллической решётки и плотность 6,54 г/см³.

Многие полиморфные (или аллотропные) модификации могут находиться в метастабильном состоянии, т. е. существовать продолжительное время при условиях, для них не характерных («в чужой области»). Например, белое олово может переохлаждаться и существовать при температуре ниже 13,2°С. Однако его состояние при этих условиях неустойчиво, поэтому механические повреждения, резкое сотрясение и т. п. могут вызвать мгновенный переход в  $\alpha$ -форму. При переходе  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму значительно (на 25%) увеличивается удельный объем металла, который при этом рассыпается в белый порошок $^6$ .

Для каждой аллотропной (или полиморфной) модификации существует определённый интервал температур и давлений, где эта модификация устойчива. Например, при температурах до  $95,6^{\circ}$ С устойчива ромбическая сера ( $\alpha$ -форма), а при более высокой температуре – моноклинная ( $\beta$ -форма). Эти две аллотропные модификации также отличаются друг от друга строением кристаллических решёток.

#### 3. Изменение электронного строения атома

Представляет интерес аллотропный переход для церия, протекающий под давлением  $7\cdot 10^5$  Па без изменения кристаллической решётки. Предполагают, что это связано с переходом 4f-электрона на 5d-подуровень, т. е. с изменением электронного строения атома церия. Аналогичные явления наблюдаются и для других лантаноидов.

холода и истощения.

 $<sup>^6</sup>$  Это явление, получившее название «оловянная чума», стало одной из причин гибели антарктической экспедиции Скотта в 1912 г. Швы баков, в которых находилось жидкое топливо, были спаяны оловом, которое при низкой температуре перешло в  $\alpha$ -форму. В результате все участники экспедиции погибли от

#### 4. Орто- и пара-водород

Интересной особенностью молекулярного водорода является наличие в смеси двух сортов молекул, которые отличаются взаимным направлением ядерного спина протонов. В орто-форме (о-Н2) спины ядер параллельны, у пара-водорода (n-H2) ядерные спины антипараллельны. Возможен переход из одной формы в другую, который протекает очень медленно, но может быть ускорен введением катализаторов (веществ, обладающих парамагнитными свойствами, например, О2, NO2). При комнатной температуре в равновесной смеси содержится 75% о-Н2, а при температуре, близкой к абсолютному нулю, смесь практически содержит только n- $\mathrm{H}_2$ .

Формы молекулярного водорода различаются по термодинамическим свойствам. В химическом отношении поведение обеих модификаций практически тожлественно.

#### 1.2. Количественные соотношения в химии

Закон сохранения энергии: Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но отдельные ее виды могут переходить друг в друга по строго определённым эквивалентным соотношениям.

Так, если энергия химических связей в продуктах реакции больше, чем в реагентах, то освобождённая энергия выделяется в виде тепла, света, либо за счет нее производится работа (например, взрыв или движение поршня).

Закон сохранения массы в химических реакциях<sup>7</sup>: Масса всех веществ, вступивших в реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения закон сохранения массы объясняется так: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка. Так как число атомов до реакции и после остается неизменным, то их общая масса также не изменяется. На основании этого закона проводятся все расчёты по уравнениям химических реакций.

В начале XX столетия (1905 г.) Альберт Эйнштейн показал эквивалентность массы и энергии:

 $E = mc^2$ .

 $<sup>^7</sup>$  Открыт М.В. Ломоносовым в 1748 г. Михаил Васильевич Ломоносов (19.11.1711 – 15.04.1765) – русский учёный, академик Петербургской АН. Творческая деятельность Ломоносова отличается как исключительной широтой интересов, так и глубиной проникновения в тайны природы. Его исследования относятся к математике, физике, химии, наукам о Земле, астрономии. Ему принадлежит заслуга создания Московского университета (1755 г.), проект и учебная программа которого составлены им лично.

где E – энергия, m – масса,  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с – скорость света в вакууме. Таким образом, закон сохранения массы и закон сохранения энергии должны быть объединены в общий закон: «закон сохранения массы-энергии».

Массы атомов и молекул очень малы, и использовать для численного выражения их величин общепринятую единицу измерения – килограмм – неудобно. Поэтому для выражения масс атомов и молекул используют другую единицу измерения – атомную единицу массы (а. е. м.).

**Атомная единица массы** (а. е. м.) — единица измерения масс атомов, молекул и элементарных частиц. За атомную единицу массы принята 1/12 массы нуклида углерода  $^{12}$ С. Масса этого нуклида в единицах СИ равна  $1,9927\cdot10^{-26}\,\mathrm{kr}$ .

1 a. e. m. = 
$$\frac{1}{12}$$
 m<sub>c</sub> =  $\frac{1,9927 \cdot 10^{-26}}{12}$  = 1,6606·10<sup>-27</sup> kg.

**Относительная атомная масса**  $A_r$  (устаревший термин – атомный вес) – масса атома, выраженная в атомных единицах массы (а. е. м.).

Большинство природных химических элементов состоят из смеси изотопов. Поэтому относительная атомная масса элемента представляет собой среднее значение относительных атомных масс его изотопов с учётом их содержания в природной смеси в земных условиях. Именно эти значения атомных масс элементов приведены в периодической системе.

Например, кислород на Земле имеет три природных изотопа  $^{16}$ O,  $^{17}$ O и  $^{18}$ O, их атомные массы и содержание в природной смеси приведены в табл. 4.

Среднее значение атомной массы с учетом вклада каждого изотопа вычисляется по следующей формуле:

$$A_r = \sum A_{r,i} \cdot n_i ,$$

где  $A_{r,j}$  – атомные массы соответствующих изотопов,  $n_i$  – их содержание в природной смеси (в мольных долях).

Таблица 4 Изотопный состав кислорода в природной смеси

Изотоп	Содержание в природной смеси <b>п</b> i, мольн.%	Относительная атомная масса изотопа $A_{r,i}$ , а. е. м.	Массовое число изотопа <i>А</i>
<sup>16</sup> O	99,759	15,995	16
<sup>17</sup> O	0,037	16,999	17
<sup>18</sup> O	0,204	17,999	18

Используя данные, приведенные в табл. 4, определим относительную атомную массу кислорода:

$$A_r(O) = 15,995 \cdot 0,99759 + 16,999 \cdot 0,00037 + 17,999 \cdot 0,0024 = 15,999 \text{ a. e. m.}$$

Обратите внимание на то, что атомная масса и массовое число — совершенно различные понятия. Первое — macca атома, выраженная в а. е. м., а второе — macca нуклонов в ядре. Атомная масса — дробная величина (имеет целое значение только для изотопа  $^{12}$ С, т. к. масса этого нуклида принята за эталон), а массовое число всегда целое. Для большинства элементов численно эти величины очень близки; например, для водорода атомная масса равна 1,0078, а массовое число равно 1; для гелия атомная масса равна 4,0026, а массовое число — 4.

Относительные атомные массы имеют дробные значения по следующим причинам:

- 1) Большинство элементов, существующих в природе, представляют собой смесь нескольких изотопов, и атомная масса, приведённая в периодической системе, является средней величиной, которая рассчитывается по приведённой выше формуле.
- 2) Даже для элементов, у которых существует только один стабильный изотоп (элементы-одиночки, например,  $^{23}$ Na), это значение будет дробным, т. к. масса нуклонов и электронов, выраженная в а. е. м., не является целым числом (см. табл. 1).
- 3) При образовании ядра часть массы нуклонов переходит в энергию (E =  $mc^2$ ).

При образовании любой связи всегда выделяется энергия, на что и расходуется часть массы связывающихся частиц. В случае образования химических связей эта величина очень мала, поэтому изменением массы здесь пренебрегают и считают, что масса образовавшейся частицы равна сумме масс частиц, участвующих в ее образовании. При образовании же ядра выделяется очень большая энергия, и «дефект массы»  $\Delta m$  хорошо заметен.

**Дефект массы** — модуль разницы между массой объекта (атомного ядра, атома, молекулы и т. п.) и суммой масс частиц, его составляющих.

Так, при образовании одного ядра гелия  $_2^4$  Не массой 6,65·10<sup>-27</sup> кг из нуклонов выделяется 4,37·10<sup>-12</sup> Дж.

При этом уменьшение массы

$$\Delta m = \frac{E}{c^2} = \frac{4.37 \cdot 10^{-12}}{(3 \cdot 10^8)^2} = 4.86 \cdot 10^{-29} \text{ Kg},$$

что составляет  $\frac{4,86\cdot 10^{-29}}{6,65\cdot 10^{-27}}\cdot 100=0,7$  % от массы ядра — заметная величина.

При взрыве 1 кг нитроглицерина выделяется энергия  $8 \cdot 10^6$  Дж. При этом масса продуктов реакции будет меньше массы исходных веществ на

$$\Delta m = \frac{E}{c^2} = \frac{8 \cdot 10^6}{(3 \cdot 10^8)^2} = 9 \cdot 10^{-11} \text{ Kg}.$$

В процентах это составит лишь  $\frac{9 \cdot 10^{-11}}{1} \cdot 100 = 9 \cdot 10^{-9}$  %.

**Относительная молекулярная масса**  $M_r$  – масса молекулы, выраженная в а. е. м. Масса молекулы практически равна сумме относительных атомных масс входящих в нее атомов.

Если же вещество состоит не из молекул, а, например, из ионов (NaCl), или является олигомером  $[(H_2O)_n]$ , то относительную молекулярную массу указывают для формульной единицы вещества. Под формульной единицей вещества следует понимать химический состав наименьшего количества данного вещества.

**Моль** — единица измерения количества вещества. **1 моль** — это такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), сколько атомов содержится в 0.012 кг изотопа углерода  $^{12}$ С, а именно  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  — число Авогадро.

При использовании моля необходимо указывать, о количестве каких структурных единиц идет речь. Например, в 1 моле *молекул* кислорода  $O_2$  содержится 2 моля *атомов* кислорода O.

**Молярная масса** вещества M равна отношению массы этого вещества m к его количеству  $\nu$ :

$$M=\frac{m}{v}$$
.

Единица измерения молярной массы —  $\Gamma$ /моль. Фактически, молярная масса — это масса 1 моля вещества в граммах.

Обратите внимание на различие в понятиях «молярная масса» и «молекулярная масса», похожих по звучанию, но относящихся к разному числу объектов: первое — это масса одного моля вещества (т. е. масса  $6,022\cdot10^{23}$  структурных единиц), а второе — масса одной молекулы (формульной единицы). Выражены они в разных единицах — r/моль и а. е. м., соответственно. Знак равенства между этими величинами ставить нельзя, они равны только численно.

**Закон постоянства состава** $^8$ **.** Каждое химическое соединение имеет вполне определённый и постоянный состав.

*Следствие*: состав химического соединения не зависит от способа его получения.

Вещества, состав которых подчиняется этому закону, получили название дальтониды. Вещества переменного состава называются **бертоллидами** (например, это оксиды переходных металлов).

**Закон кратных отношений**<sup>9</sup>. Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же массовым количеством другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Проверим справедливость этого	закона на примере оксидов азота:
-------------------------------	----------------------------------

Оксид	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
v оксида, в котором содержится 28 г азота	1 моль	2 моль	1 моль	2 моль	1 моль
ν(О) в данном ν(оксида)	1 моль	2 моль	3 моль	4 моль	5 моль
m(O) в данном $v($ оксида $)$	16 г	32 г	48 г	64 г	80 г

Найдем отношение масс кислорода: 16:32:48:64:80=1:2:3:4:5 — небольшие целые числа, что и требовалось доказать. Нетрудно заметить, что эти числа представляют собой  $\nu(O)$ , соединяющиеся с 28 г (т. е. 2 моль атомов) азота.

**Молярный объём вещества** при определённых условиях — отношение объёма вещества при указанных условиях к количеству вещества (объём одного моля вещества):

$$V_m = \frac{V}{V}$$
.

Например, при температуре  $4^{\circ}$ С плотность воды равна 1 г/мл. Найдём молярный объём воды при этой температуре. Возьмем 1 г воды. Его объём составит 1 мл, а количество воды в нем

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Открыт Ж. Л. Прустом в 1806 г. Жозеф Луи Пруст (16.09.1754 – 5.07.1826) – французский химик, член Парижской АН. Основное направление исследований – химический анализ неорганических соединений. Впервые ввел представление о гидроксидах, исследовал состав оксидов, хлоридов, сульфидов различных металлов.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Открыт Дж. Дальтоном в 1804 г.

$$\nu({
m H}_2{
m O})=rac{m}{M}=rac{1}{18}$$
 моля; тогда  $V_m=rac{1}{1/18}=18$  мл/моль.

**Закон Авогадро**<sup>10</sup>. В равных объёмах различных идеальных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

### Следствия из закона Авогадро:

**1°.** 1 моль любого идеального газа при одинаковых условиях (температуре и давлении) занимает один и тот же объём. При нормальных условиях молярный объём любого идеального газа равен 22,4 л/моль.

#### Нормальные условия (н. у.):

- температура  $t = T = 273,15 \text{ K } (0^{\circ}\text{C})$
- давление  $p = 101325 \,\Pi a = 101,325 \,\kappa \Pi a = 1 \,\text{атм} = 760 \,\text{мм}$  рт. ст.
- **2°.** Плотности идеальных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) прямо пропорциональны их молярным массам:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{vM}{V} = const \cdot M,$$

т. к. из закона Авогадро следует, что при одинаковых условиях (p и t) для любых идеальных газов отношение v/V = const.

Для газов вводят понятие относительной плотности одного газа по другому.  $D_{\rm A}({\bf X})$  – относительная плотность газа  ${\bf X}$  по газу  ${\bf A}$ :

$$D_{
m A}({
m X}) = rac{
ho_{
m X}}{
ho_{
m A}} = rac{M_{
m X}}{M_{
m A}} \; {
m при} \, p_{
m X} = p_{
m A} \; {
m u} \; t_{
m X} = t_{
m A}.$$

**Массовая доля ф**а компонента A в системе — отношение его массы к массе всей системы (часто эту величину выражают в %):

$$\omega_{\rm A} = \frac{m_{\rm A}}{m} \ (\times 100\%).$$

Чтобы избежать досадных технических ошибок, рекомендуем при проведении расчетов сразу же проценты перевести в доли.

**Объёмная доля ф**а компонента A — отношение объёма компонента к объёму всей системы:

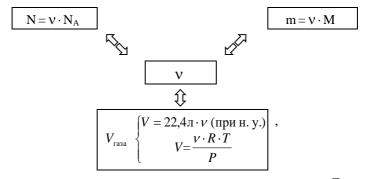
$$\phi_{\rm A} = \frac{V_{\rm A}}{V_{\rm CHCTEMBL}}$$

 $<sup>^{10}</sup>$  Открыт А. Авогадро в 1811 г.

**Мольная доля**  $\chi_A$  компонента – отношение количества вещества (моль) компонента A к сумме молей всех компонентов ( $v_i$ ) системы:

$$\chi_{\rm A} = \frac{v_{\rm A}}{\sum_{i} v_{\rm i}}.$$

Количество вещества v однозначно связано с массой, числом структурных единиц и объёмом (если это газ или пары) вещества. Эта величина используются в большинстве химических расчётов.



### 1.3. Химические символы и формулы

В химии, как и в каждой науке, есть своя система условных знаков, знание которой необходимо для понимания этого предмета. Химическая символика – это своеобразный алфавит, с помощью которого записывают «слова» – формулы соединений и «фразы» – уравнения химических реакций, в той или иной мере отражающие реально происходящие процессы.

Ещё в средневековье известные тогда химические элементы обозначали условными символами, такими же, какие использовали для обозначения небесных тел. Дело в том, что, по представлениям алхимиков, каждому из известных в то время элементов соответствовало свое небесное тело. Считалось, что металлы образуются в земле из ртути и серы под влиянием различных небесных тел.

Некоторые представления алхимиков отражены в стихотворной форме:

Семь металлов создал свет – По числу семи планет. Дал нам космос на добро: Медь, железо, серебро, Злато, олово, свинец, Сын мой, сера – их отец. И спеши, мой сын, узнать: Всем им ртуть – родная мать.

Обозначения небесных тел и «соответствующих» им химических элементов, принятые в средние века, представлены в табл. 5.

Таблица 5 Символы химических элементов, принятые в средние века

Элемент	Золото	Серебро	Железо	Медь	Ртуть	Свинец	Олово
Небесное тело	Солнце	Луна	Марс	Венера	Меркур ий	Сатурн	Юпитер
Символ	$\odot$		$\bigcirc$	$\bigcirc \!$	$\mathcal{Y}$	$\mathcal{L}$	4

Безусловно, такие символы для обозначения химических элементов были не очень удобны. Более того, к 1800 г. было известно уже около 34 химических элементов (правда, некоторые ещё не были выделены как простые вещества, а были известны преимущественно в виде оксидов), и использование подобной символики стало невозможным.

Дж. Дальтон предложил другие обозначения химических элементов, ниже приведены некоторые примеры этой символики. Как видно из этих примеров, в некоторых случаях Дальтон использовал начальные буквы английских названий элементов (например: железо – Iron, медь – Copper, свинец – Lead), обведённые кружком.

**Таблица 6** Символы химических элементов, предложенные Дж. Дальтоном

водор од	азот	углеро Д	кис- лород	cepa	фосфо р	желе 30	медь	свин ец
$\odot$			$\bigcirc$	$\bigoplus$	$\bigotimes$		C	L

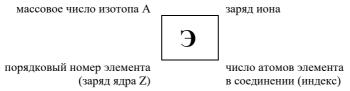
Известный шведский химик XIX столетия Йёнс Якоб Берцелиус<sup>11</sup>, внёсший большой вклад в разработку атомистической теории Дальтона, предложил совершенно новую символику для обозначения химических элементов. Он решил, что каждому химическому элементу должен соответствовать свой особый знак, который был бы одновременно и символом химического элемента, и обозначением одного атома этого элемента. В качестве такого символа было

<sup>11</sup> Йёнс Якоб Берцелиус (20.08.1779 — 7.08.1848) — шведский химик, член Королевской шведской АН, её президент. Научные исследования охватывают все главные проблемы общей химии первой половины XIX в.

предложено использовать начальную букву латинского названия элемента (например: водород — Hydrogenium — символ H, сера — Sulfur — S и т. п.). В тех случаях, когда названия двух элементов начинаются с одной и той же буквы, добавляется вторая буква, входящая в название этого элемента, например: С — углерод, Cu — медь, Cd — кадмий. Так появились символы химических элементов, которыми пользуются во всём мире и поныне.

Название каждого химического элемента имеет свою историю. Некоторые элементы (например, железо, золото, свинец) известны с глубокой древности, и их названия имеют историческое происхождение. В основу названий элементов, открытых за последние 300 лет, были положены различные принципы: по минералу, из которого впервые был выделен этот элемент, например, *бериллий* (минерал берилл); по названию страны или города – родины первооткрывателя, например, *германий* (немецкий химик К. Винклер назвал его в честь Германии); по некоторым свойствам, например, *хлор* (от греч. χλωροσ «зеленый»), фосфор (от греч. φωσ «свет», φερω «несу»). Многие химические элементы, полученные искусственным путем, названы в честь известных ученых, например, *менделевий*, эйнитейний.

Если символ химического элемента мысленно вписать в квадрат, то углы этого квадрата используют при необходимости для дополнительной информации:



С помощью химических символов элементов записывают химические формулы веществ. Например, формула серной кислоты  $H_2SO_4$  показывает, что молекула этого соединения состоит из двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода. Используя химические формулы веществ, записывают уравнения химических реакций, например:

$$C+O_2=CO_2;\\ HCl+NaOH=NaCl+H_2O.$$

В левую часть уравнения записывают формулы веществ, вступивших в химическую реакцию (исходные вещества), а в правую — формулы веществ, образовавшихся в результате реакции (продукты реакции). Число атомов каждого элемента в левой части уравнения должно быть равно числу атомов этого элемента в правой части (на основании закона сохранения массы веществ).

Любая химическая формула — это условная запись, которая несёт определённую информацию о данном веществе. В зависимости от того, какую информацию хотят сообщить, пользуются различными формулами.

1°. Молекулярная формула (или брутто-формула) отражает только качественный и количественный состав соединения, т. е. показывает, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав данного вещества, и ничего не говорит о его строении, например:

$H_2O$	$\mathrm{CH}_4$	$C_2H_4$	$NH_3$
вода	метан	этилен	аммиак

2°. Графическая формула (её часто называют структурной формулой) даёт дополнительную информацию: кроме качественного и количественного состава, она показывает, в какой последовательности атомы связаны друг с другом, а также указывает кратности связей (простая, двойная, тройная):

Однако эти формулы не отражают относительное расположение атомов в пространстве, т. е. ничего не говорят о структуре молекул.

3°. Электронная формула несёт дополнительную информацию по сравнению с графической (хотя, по сути, очень на нее похожа). Она показывает, какие из валентных электронов участвуют в образовании связей, а также наличие неспаренных электронов и неподелённых электронных пар:

$$H \overset{\circ}{\overset{\circ}{\cdot}} \overset{\circ}{\cdot} H$$
  $H \overset{\circ}{\overset{\circ}{\cdot}} \overset{\circ}{\cdot} H$   $H$  вода аммиак

- **4°.** Структурная формула 12 изображается в масштабе, в соответствующей проекции, дающей объёмное представление о молекуле, и показывает относительное расположение атомов в пространстве. При необходимости к структурным формулам прилагаются таблицы, в которых указывают длины связей (расстояния между центрами атомов) и валентные углы (углы между связями).
- 5°. Возможно использование и других вариантов формул для передачи соответствующей информации о молекуле или облегчения

 $<sup>^{12} \, \</sup>mathrm{B}$  истинном значении этого термина.

восприятия информации. Например, можно изобразить наличие неподелённой электронной пары или свободной орбитали (□):

$$H-O-H$$
  $H-N-H$   $\square BF_3$   $H$  вода аммиак трифторид бора

#### После изучения §§ 1.1 – 1.3 вы должны знать, что

- вещества состоят из молекул и атомов, а атомы из элементарных частиц;
- вещества бывают простые и сложные;
- вещества одного и того же состава могут различаться взаимным расположением атомов в молекуле (изомерия) и кристаллическими решётками (полиморфизм);
- состав и строение веществ передают формулами (используются молекулярные, графические, электронные, структурные формулы);
- единица количества вещества моль  $(6,022 \cdot 10^{23} \text{ частиц})$ , а объём 1 моля идеального газа при н. у. равен 22,4 л;
- молярный объём и молярная масса широко используются при решении задач;
- состав смесей выражается в долях (массовая, объёмная, мольная).

#### Задачи с разбором

1. Какова масса 1 формульной единицы NaOH?

Рассчитаем сначала молекулярную массу NaOH в единицах а. е. м., исходя из значений атомных масс натрия, кислорода и водорода.

$$M_r(NaOH) = 23 + 16 + 1 = 40 a. e. m.$$

А теперь переведём в единицы СИ:

$$40 \cdot 1,6606 \cdot 10^{-27} = 6,64 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}.$$

Ответ: 6,64·10<sup>-26</sup> кг.

- **2.** Какая энергия выделяется при образовании а) атома; б) 1 моля атомов гелия из элементарных частиц?
- а) Атомная масса гелия 4,0026 а. е. м. Рассчитаем суммарную массу элементарных частиц, составляющих гелий:

$$2m_p + 2m_n + 2m_e = 2(1,007 + 1,009 + 5,5 \cdot 10^{-4}) = 4,0331$$
 a. e. m.

Дефект массы составляет

$$\Delta m = 4,0331 - 4,0026 = 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ a. e. m.}$$

или

$$\Delta m = 3,05 \cdot 10^{-2} \cdot 1,6606 \cdot 10^{-27} = 5,1 \cdot 10^{-29} \text{ кг};$$
 $E = \Delta mc^2 = 5,1 \cdot 10^{-29} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}.$ 

б) В 1 моле содержится  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  атомов гелия. Чтобы узнать, какая энергия выделится при образовании 1 моля гелия из элементарных частиц, умножим энергию, выделившуюся при образовании 1 атома, на это число:

$$E = 4.6 \cdot 10^{-13} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 2.76 \cdot 10^{11} \text{ Дж} = 2.76 \cdot 10^8 \text{ кДж}.$$

Заметим, что это огромная величина, несравнимая с энергетическими эффектами химических процессов.

Omsem: a) 4,6·10<sup>-13</sup> Дж; б) 2,76·10<sup>8</sup> кДж.

**3.** Сколько молекул водорода содержится в 1 г водорода? Найдем сначала количество вещества  $H_2$  в 1 г.

$$v = m/M = 1/2 = 0.5$$
 моль.

Число частиц связано с количеством вещества через число Авогадро:

$$\mathbf{N} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{N}_{A} = 0.5 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 3 \cdot 10^{23}$$
 молекул.

*Ответ*: 3·10<sup>23</sup> молекул.

- 4. Сколько атомов водорода содержится в 1 л водорода при н. у.?
- Т. к. 1 моль любого идеального газа занимает при н. у. 22,4 л, то в 1 л водорода (мы можем считать его приближенно идеальным газом) будет содержаться 1/22,4=0,045 моль молекул водорода. Каждая молекула водорода состоит из двух атомов, значит, количество атомов в два раза больше:  $2\cdot0,045=0,09$  моль. Чтобы найти, сколько атомов находится в этом количестве вещества, умножим его на число Авогадро:

$$0.09 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 5.4 \cdot 10^{22}$$
 mityk.

*Ответ*:  $5,4\cdot10^{22}$  атомов.

**5.** Плотность газовой смеси гелия и аргона по водороду равна 8. Найти содержание аргона и гелия в смеси.

$$\overline{M}(cмecu) = M(H_2) \cdot D_{H_2}(cмecu) = 2 \cdot 8 = 16$$
 г/моль.

С другой стороны:

$$M$$
 (смеси) =  $M(He)\cdot\chi(He) + M(Ar)\cdot\chi(Ar)$ .

Сумма процентов или долей всегда равна 1:

$$\chi(He) + \chi(Ar) = 1.$$

Примем  $\chi(He) = x$ , тогда  $\chi(Ar) = 1 - x$ . Подставим все числа и неизвестные в выражение для средней молярной массы смеси:

$$16 = 4x + 20(1 - x).$$

Отсюда x = 0.25, 1 - x = 0.75.

*Ответ*: мольная (или объёмная) доля гелия 0,25, мольная (или объёмная) доля аргона 0,75.

**6.** Смешали 11,2 л хлора и 22,4 л водорода. Найдите объёмные доли газов в смеси после прохождения реакции.

Протекает реакция

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Так как объёмы газов пропорциональны их количествам веществ, то 1 объём водорода будет реагировать с 1 объёмом хлора, при этом образуются 2 объёма хлороводорода. Хлор в недостатке, он прореагирует полностью; 11,2 л водорода вступит в реакцию и еще 11,2 л останется. Хлороводорода получится  $2 \cdot 11,2 = 22,4$  л.

Суммарный объём системы 11,2 + 22,4 = 33,6 л. Объёмные доли:

$$\varphi(H_2) = \frac{11,2}{33,6} = 0.33 (33 \%), \ \varphi(HCl) = \frac{22,4}{33,6} = 0.67 (67 \%).$$

Ответ: Объёмная доля водорода 33 %, хлороводорода 67 %.

7. В баллоне содержится 7 кг хлора. Какой объём займет этот газ при н. у.?

Воспользуемся значением молярного объёма идеального газа при н. у.  $V_m = 22,4\,\,\mathrm{л/моль}.$ 

$$u = \frac{V}{V_{\cdots}}$$
, с другой стороны,  $u = \frac{m}{M}$ .

Отсюда найдём количество вещества хлора по его массе:

$$v = \frac{7}{71} \approx 0.1$$
 кмоль.

Далее выразим объём через количество вещества и молярный объём:

$$V = v \cdot V_m = 0.1 \cdot 22.4 = 2.24 \text{ m}^3.$$

*Ответ*: хлор займёт при н. у.  $2,24 \text{ м}^3$ .

8. Неизвестный газ имеет плотность по воздуху 1,59. Что это за газ? Рассчитаем молярную массу газа, пользуясь формулой для относительной плотности газов:

$$D_{\textit{bosdyx}}(X) = \frac{M(X)}{M(\textit{bosdyx})} \Rightarrow$$

$$M(X) = M(603 \partial yx) \cdot D_{603 \partial yx}(X) = 29 \cdot 1,59 = 46,1 \approx 46$$
 г/моль.

Этой молярной массе соответствуют  $NO_2$  (диоксид азота),  $C_2H_6O$  (пары этилового спирта или диметиловый эфир),  $C_3H_6D_2$  и  $C_3H_7T$  (пропан, содержащий изотопы водорода — дейтерий и тритий). Такие задачи часто имеют не единственный ответ.

*Ответ*: NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>D<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>T.

**9.** 3,4 г газа при н. у. занимают 2,24 л. Что это за газ?

$$u = \frac{V}{V_m} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1$$
 моль.

$$v = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{v} = \frac{3.4}{0.1} = 34 \text{ г/моль}.$$

Этой молярной массе соответствуют  $H_2S$  (сероводород),  $PH_3$  (фосфин),  $SiH_2D_2$  и  $SiH_3T$  (силан, содержащий дейтерий и тритий, соответственно).

Ответ: H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>T.

10. 3,4 г газа находятся в сосуде объёмом 2,24 л под давлением 1,36 атм при температуре 400К. Что это за газ?

Условия не являются нормальными, поэтому следует воспользоваться уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$pV = vRT = \frac{m}{M}RT$$

Выразим отсюда молярную массу, переведя все величины в единицы СИ:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{3.4 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{kr} \cdot 8.31 \cdot 400 \mathrm{K}}{1.36 \cdot 101.3 \cdot 10^{3} \,\mathrm{\Pia} \cdot 2.24 \cdot 10^{-3} \mathrm{m}^{3}} =$$
$$= 36.5 \cdot 10^{3} \,\mathrm{kr/моль} = 36.5 \,\mathrm{г/моль}.$$

Этой молярной массе соответствует HCl (хлороводород).

Ответ: HCl.

Обратите внимание, что в двух последних задачах массы газов и их объёмы одинаковы. Различаются только условия. Условия (температура, давление) очень важны для расчётов.

11. Соединение углерода с водородом содержит 75 % углерода по массе. Найдите формулу этого соединения.

Напишем формулу в общем виде:  $C_xH_y$ . Масса углерода в молекуле этого вещества пропорциональна 12x, водорода – у. Т. к. массовая доля

углерода 75 %, получаем: 12x:y=75:25, отсюда x:y=6,25:25=1:4. Искомая формула  $CH_4$ .

Ответ: СН4.

**12.** При хлорировании 5,6 г железа получилось 16,25 г хлорида. Установите формулу хлорида железа.

Поскольку протекает реакция, запишем сначала ее уравнение:

$$Fe + \frac{x}{2}Cl_2 = FeCl_x$$
.

Согласно уравнению реакции, из 1 моля железа образуется 1 моль хлорида:

$$\nu(\text{Fe}) = \nu(\text{FeCl}_{_{X}});$$
 
$$\nu(\text{Fe}) = \frac{m}{M} = \frac{5.6}{56} = 0.1 \text{ моль} \Rightarrow \nu(\text{FeCl}_{_{X}}) = 0.1 \text{ моль};$$
 
$$M(\text{FeCl}_{_{X}}) = \frac{M}{\nu} = \frac{16.25}{0.1} = 162.5 \text{ г/моль}.$$

С другой стороны,

$$M(FeCl_x) = 56 + 35,5x = 162,5$$
 г/моль.

Отсюда x = 3, и формула хлорида FeCl<sub>3</sub>.

Ответ: FeCl<sub>3</sub>.

13. А г CaO растворили в избытке воды массой В г. Выразите массовую долю вещества в полученном растворе.

Для решения этой задачи необходимо помнить, что при растворении оксида кальция в воде происходит реакция:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

поэтому растворённым веществом будет гидроксид кальция.

$$\omega = \frac{m_{\text{B-Ba}}}{m_{\text{p-pa}}} \ (\times 100 \ \%).$$

Массу вещества найдем по уравнению реакции:

$$m(Ca(OH)_2) = M(Ca(OH)_2) \cdot \frac{m(CaO)}{M(CaO)} = 74 \cdot \frac{A}{56} = 1,32A.$$

Масса раствора складывается из массы веществ, образовавших этот раствор (поскольку в результате реакции не выпадает осадок и не выделяется газ, ничего вычитать не требуется):

$$m_{\text{p-pa}} = A + B$$
.

Таким образом,

$$\omega = \frac{1,32A}{A+B} (\times 100\%).$$

**14.** В сплаве содержится 40 % K и 60 % Na по массе. Найдите мольные доли компонентов.

 $M({\rm K})=39$  г/моль,  $M({\rm Na})=23$  г/моль. Если в 100 г сплава содержится 40 г K, то это составляет 40/39=1,03 моль. 60 г натрия — это 60/23=2,61 моль. Общее количество вещества в 100 г сплава 1,03+2,61=3,64 моль. Отсюда мольные доли:

$$\chi(K) = 1.03/3.64 = 0.28 (28 \%),$$
  
 $\chi(Na) = 2.61/3.64 = 0.72 (72 \%).$ 

Ответ: мольная доля калия 28 %, натрия 72 %.

#### Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Суммарный заряд какого количества электронов составляет 1 Кл? Какова масса 1 моль электронов?
- **2.** Сколько атомов содержится в: а) 4,6 кг Na; б) 3,36 м $^3$  Xe; в) 49 г  $H_2SO_4$ ; г) 44,8 л  $C_2H_6$ ?
- **3.** Сколько атомов водорода содержится в 3 л воды а) при  $20^{\circ}$ С и 1 атм; б) при  $150^{\circ}$ С и 1 атм?
- **4.** Какая энергия выделится при образовании 1 моль нуклидов  $^{16}{\rm O}$  из элементарных частиц?
- **5.** Какую массу имеют: а) 3 л водорода при н. у.; б) 5 м³  $CO_2$  при н. у.; в) 10 л неона при -100°C и под давлением 0,01 атм; г) 1 м³ UF<sub>6</sub> при 400°C и под давлением 2 атм?
  - **6.** 1,9 г газа при н. у. занимают объём 1,12 л. Что это за газ?
  - 7. 26 г газа при н. у. занимают объём 4,48 л. Что это за газ?
- **8.** В соединении азота с водородом содержится 87,5% азота по массе. Найдите формулу этого соединения.
- **9.** Из 5,5 г марганца получено 8,7 г оксида. Установите формулу оксида марганца.
- **10.** 46,4 г оксида железа восстановили водородом. При этом было получено 33,6 г железа. Установите формулу исходного оксида железа.
  - 11. Некий газ имеет плотность по водороду 8,5. Что это за газ?
  - 12. Неизвестный газ имеет плотность по гелию 20,25. Что это за газ?
  - 13. Неизвестный газ имеет плотность по фтору 1,16. Что это за газ?
- **14.** Найдите среднюю молярную массу газовой смеси для синтеза аммиака (3 части водорода на 1 часть азота).

**15.** Найдите среднюю молярную массу природного газа, состав которого:

газ	содержание, объёмн. %
метан СН4	85
этан С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	4
пропан С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	1,5
бутан С4Н10	1
пентан С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub>	0,5
азот N <sub>2</sub>	8

- **16.** Плотность смеси сероводорода и селеноводорода по воздуху равна 2. Найдите содержание компонентов в объёмных %.
- **17.** Плотность смеси оксидов азота NO и NO $_2$  по водороду составляет 20. Найдите содержание компонентов в объёмных %.
- **18.** В избытке воды объемом 1 л растворили x г калия. Какова массовая доля вещества в полученном растворе?
- **19.** 16,8 л хлороводорода и 5,6 л бромоводорода растворили в 100 мл воды. Найдите массовые доли веществ в растворе.
- **20.** При 2000 °C степень термической диссоциации (т. е. мольная доля молекул, распавшихся под действием тепла) воды составляет около 2 %. Рассчитайте мольные и объемные доли всех компонентов в равновесной смеси при этой температуре.
- **21.** Рассчитайте массовую долю спирта в водном растворе с объёмной долей 40 %, если плотность спирта (при 20 °C)  $0.79 \, \text{г/мл}$ .
- **22.** Слили два раствора: 10 г 20% хлорида бария и 20 г 10% сульфата калия. Найдите массовые доли всех растворенных веществ.
- **23.** Изобразите графические формулы азота, оксида железа (III), фосфорной кислоты, сульфата алюминия, дихромовой кислоты.
- $24^*$ . Какой станет средняя молярная масса смеси из задачи 14, если синтез аммиака пройдет на 15 %?
- **25\*.** Сколько л кислорода надо добавить к 44,8 л смеси из задачи 17, чтобы плотность смеси по водороду стала равной 22? Сколько ответов имеет эта задача?
- **26**\*. Газ из задачи 7 провзаимодействовал с газом из задачи 6. Каков состав конечной газовой смеси и какова ее плотность по углекислому газу?
- **27\*.** В каком объемном соотношении надо смешать газы из задачи 13 и из задачи 12, чтобы получить смесь с плотностью по аргону 1,5?

# Строение атома

#### 2.1. Ранние модели атома

Изучение прохождения электрического тока через различные среды (газы, растворы, расплавы), проводившееся в прошлом столетии, дало первые экспериментальные факты, натолкнувшие на мысль о сложном строении атома.

В 30-х годах XIX века Майкл Фарадей <sup>13</sup> установил, что электрохимические процессы характеризуются определенными соотношениями, которые указывают на то, что электрические заряды, так же как и материя, имеют дискретный характер, и существует некий минимальный заряд.

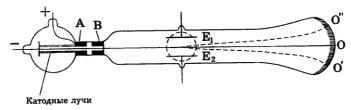


Рис. 1. Газоразрядная трубка

Эксперименты с газоразрядными трубками (рис. 1), проведенные во второй половине прошлого века, показали, что в состав атомов должны входить отрицательно заряженные частицы, которые впоследствии были названы электронами<sup>14</sup>. Эти опыты с разреженными газами имели достаточно простое оформление. В стеклянную трубку впаивали два электрода, затем трубку вакуумировали до давления примерно 10 мм рт. ст. (0,013 Па). На электроды подавали высокое напряжение (несколько киловольт) и по свечению стенок трубки и остаточных газов наблюдали поток частиц, которые перемещались от отрицательного электрода к положительному. Если на пути этого пучка

<sup>13</sup> Майкл Фарадей (22.09.1791 – 25.08.1867) – английский физик, автор работ по электричеству и магнетизму. Установил законы электролиза, открыл диамагнетизм и парамагнетизм, изобрел вольтметр, ввел понятие о поле. Проделал путь от разносчика газет до профессора химии Королевского института.

<sup>14</sup> Электрон был первой из открытых элементарных частиц. В 1874 г. Дж. Дж. Стоней предположил, что электрический ток представляет собой поток отрицательно заряженных частиц, названных им электронами. Однако приоритет открытия электрона почти повсеместно признается за Дж. Дж. Томсоном, который экспериментально доказал наличие электрона и определил отношение его заряда к массе.

устанавливали какое-либо препятствие, например, вертушку, то она начинала вращаться, указывая, что частицы имеют конечную массу. Если газоразрядную трубку помещали между пластинами плоского конденсатора, то поток частиц отклонялся к одной из них, а именно к той, которая заряжена положительно, что говорило об отрицательном заряде частиц.

В 1896 году Анри Беккерель 15, работая с соединениями урана, открыл явление радиоактивности – самопроизвольного распада атомов одного элемента и превращения их в атомы другого химического элемента. При этом было обнаружено, что такие превращения сопровождаются испусканием невидимых глазом излучений.

Несколько позже супруги Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри $^{16}$  обнаружили, что невидимое излучение испускают не только соединения урана: в результате кропотливой работы ими были открыты два новых химических элемента, которые были названы «радий» и «полоний».

В 1899 г. Резерфорд  $^{17}$  обнаружил, что радиоактивные элементы испускают два вида излучений, которые он назвал  $\alpha$ - и  $\beta$ -лучи.  $\alpha$ -излучение представляет собой поток ядер атомов гелия и, соответственно,  $\alpha$ -частицы имеют массу 4 а. е. м. и электрический заряд +2.  $\beta$ -лучи — это поток электронов. Позже было установлено, что радиоактивные вещества могут испускать также  $\gamma$ -лучи — электромагнитное излучение с очень короткой длиной волны  $^{18}$ .

Все эти экспериментальные факты говорили о том, что атом имеет сложное строение и в его состав должны входить электроны. А так как атом в целом

<sup>15</sup> Антуан Анри Беккерель (15.12.1852 – 25.08.1908) – французский физик, член Парижской Академии наук, в 1908 г. был ее президентом. Основные его работы посвящены оптике и радиоактивности. За открытие явления естественной радиоактивности урана в 1903 г. удостоен Нобелевской премии.

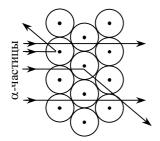
<sup>16</sup> Мария Склодовская-Кюри (07.11.1867 – 04.07.1934) и Пьер Кюри (15.05.1859 – 19.04.1906) — знаменитые супруги, лауреаты Нобелевской премии по физике 1903 г. Пьер Кюри начал свою научную деятельность с физики кристаллов, но, встретив Марию, которая в то время приступила к изучению радиоактивности, поддержал ее исследования. Кюри открыли полоний и радий, выделили чистый препарат хлорида радия. После трагической гибели Пьера Мария продолжала работу в области радиохимии и медицинского применения радиологии. В 1911 г. она получила Нобелевскую премию по химии.

<sup>17</sup> Эрнест Резерфорд (30.08.1871 — 19.10.1937) — английский физик, лауреат Нобелевской премии 1908 г. Показал, что уран испускает два вида лучей, и назвал их альфа- и бета-лучами. Совместно с Ф. Содди разработал основные положения теории радиоактивного распада, ввел понятие «период полураспада». Предложил планетарную модель атома. Впервые осуществил искусственное превращение элементов (1919 г.).

 $<sup>^{18}</sup>$  Впоследствии были открыты и другие типы радиоактивного распада:  $\beta^+$ -распад (испускание позитронов), электронный захват (захват ядром орбитального электрона), испускание запаздывающих нейтронов, спонтанное деление ядер, а в  $^{1961}$  г. под руководством академика Флёрова – протонный распад.

является электронейтральной частицей, то отрицательный заряд электронов должен компенсироваться положительным зарядом.

Около 1900 г. Дж. Дж. Томсон<sup>19</sup> предлагает первую модель атома, согласно которой положительный заряд равномерно заполняет весь объём атома, а отрицательный, представленный электронами, вкраплен в эту положительно заряженную сферу. Эта модель получила название «пудинг Томсона». Все полученные к тому времени экспериментальные данные модель объяснить не могла. Она в какой-то мере объясняла опыты Фарадея и эксперименты с газоразрядными трубками, но не могла ответить на самый главный вопрос: как вообще может существовать такая система электрических зарядов?<sup>20</sup> Несмотря на это, ученые некоторое время пользовались моделью Томсона.



**Puc. 2.** Опыт по прохождению α-частиц через вещество

В 1909 г. младшие сотрудники Резерфорда Ханс Гейгер и Эрнест Марсден проводили эксперименты по бомбардировке α-частицами тонких металлических пластинок. Они обнаружили, что большинство α-частиц проходят через золотую фольгу, не изменяя своей траектории. И это было неудивительно, если принять правильность модели атома Томсона.

Удивительным было как раз то, что некоторые частицы отклонялись от первоначальной траектории, и к всеобщему удивлению примерно 1 из 20 000  $\alpha$ -частиц отклонялась на угол, близкий к  $180^{\circ}$ , т. е. отскакивала обратно (рис. 2).

Из результатов этого эксперимента можно было сделать следующие выводы:

1) в атоме есть некоторое «препятствие», которое было названо ядром;

 $<sup>^{19}</sup>$  Джозеф Джон Томсон (18.12.1856 – 30.08.1940) — английский физик, удостоенный в 1906 г. Нобелевской премии по физике за работы, которые привели к открытию электрона. Один из основоположников электронной теории металлов. С 1918 г. — ректор Тринити-колледжа.

<sup>20</sup> Одной из основных теорем электростатики является теорема, сформулированная в XIX веке английским физиком и математиком С. Ирншоу: всякая равновесная конфигурация покоящихся точечных электрических зарядов неустойчива, если на них, кроме кулоновских сил притяжения и отталкивания, никакие другие силы не действуют. Эта теорема вытекает из утверждения, что потенциальная энергия статической системы электрических зарядов не может иметь минимума. Наличие же минимума потенциальной энергии является необходимым условием устойчивого равновесия.

- 2) ядро имеет положительный заряд (иначе положительно заряженные α-частицы не отражались бы назад);
- 3) ядро имеет очень маленькие размеры по сравнению с размерами самого атома (лишь незначительная часть  $\alpha$ -частиц изменяла направление движения);
  - 4) ядро имеет большую массу, по сравнению с массой α-частиц.

Эксперименты по рассеянию  $\alpha$ -частиц позволили также оценить размеры ядер и атомов: ядра имеют диаметры порядка  $10^{-15}-10^{-14}\,\mathrm{m}$ , а атомы – порядка  $10^{-10}\,\mathrm{m}$ .

Для объяснения полученных результатов Резерфорд выдвинул идею **планетарного строения атома**. Он рассматривал атом как подобие Солнечной системы: в центре – ядро, содержащее основную массу и весь положительный заряд атома, а вокруг, по разным орбитам, вращаются электроны. Эта модель довольно хорошо объясняла накопившийся к тому времени экспериментальный материал, но страдала двумя недостатками.

Во-первых, в соответствии с уравнениями классической электродинамики заряженная частица, движущаяся с ускорением (а электрон в атоме движется с центростремительным ускорением), должна излучать энергию. При этом потеря энергии должна приводить к уменьшению радиуса орбиты и падению электрона на ядро.

Во-вторых, непрерывное изменение траектории электрона должно способствовать непрерывному изменению частоты излучения и, следовательно, атом должен иметь непрерывный спектр испускания. Но эксперименты показывали, что спектр испускания водорода, а также спектры других атомов в газообразном состоянии, состоят из нескольких полос, т. е. имеют дискретный характер.

Выход из создавшегося положения был найден в 1913 году датским физиком Нильсом Бором<sup>21</sup>, который предложил свою теорию строения атома. При этом он не отбрасывал полностью прежние представления о планетарном строении атома, но для объяснения устойчивости такой системы сделал предположение, что законы классической физики не всегда применимы для описания таких систем, как атомы, и сформулировал два постулата.

<sup>21</sup> Нильс Хенрик Давид Бор (7.10.1885 — 18.11.1962) — датский физик. Создал первую квантовую теорию атома, а затем участвовал в разработке основ квантовой механики. Внёс значительный вклад в развитие теории атомного ядра и ядерных реакций, процессов взаимодействия элементарных частиц со средой. Лауреат Нобелевской премии 1922 г. Во время ІІ мировой войны был вынужден уехать в США, где участвовал в работах по созданию атомной бомбы. После войны вернулся в Данию и активно боролся против атомной угрозы.

**Первый постулат Бора.** Электроны могут вращаться вокруг ядра по строго определенным стационарным орбитам, при этом они не излучают и не поглощают энергию.

**Второй постулат Бора.** При переходе с одной орбиты на другую электрон поглощает или испускает квант энергии.

Бор предположил, что момент импульса для электрона в атоме может принимать дискретные значения, равные только целому числу квантов действия  $\frac{h}{2\pi}$ , что математически может быть записано так:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi},$$
 [2.1]

где m — масса электрона, v — линейная скорость его вращения, r — радиус орбиты, n — главное квантовое число, принимающее целочисленные значения от 1 до бесконечности, а  $h=6,625\cdot10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка. Уравнение [2.1] представляет собой математическое выражение первого постулата Бора.

Энергия электрона на орбите (относительно электрона, бесконечно удаленного от ядра) определяется выражением:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}.$$
 [2.2]

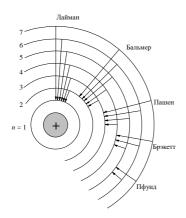
В этом уравнении все величины, кроме n, являются константами. Таким образом, энергия электрона в атоме определяется значением главного квантового числа. Для атома водорода при n=1  $E=-2,176\cdot 10^{-18}$  Дж, или 13.6 э $B^{22}$ .

В атоме водорода электрон имеет минимальную энергию на первой орбите. Такое состояние электрона называется **основным**, или **невозбуждённым**. Если этому электрону сообщить достаточную энергию, то он может перейти на другую орбиту с большим радиусом, например на орбиту № 2, 3 и т. д., в зависимости от сообщённой энергии. Такое состояние называется **возбуждённым**, оно является неустойчивым. Электрон может находиться на этих орбитах непродолжительное время, а затем под воздействием внешних причин (которые всегда существуют) переходит на другую орбиту с меньшей энергией, в конечном итоге возвращаясь в основное состояние. При этих переходах происходит испускание энергии в виде электромагнитного излучения.

 $<sup>^{22}~1</sup>$  электронвольт — это энергия, которую приобретает электрон, проходя разность потенциалов в 1 вольт. Она равна 1,6·10 $^{-19}\,\rm Дж.$ 

В 1900 г. Макс Планк $^{23}$  предположил, что излучение и поглощение энергии может происходить только строго определенными порциями, названными им квантами. Частота (или длина волны) излучения связана с энергией уравнением:

$$E = hv$$
 или  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , [2.3]



**Рис. 3.** Электронные переходы в атоме водорода, соответствующие разным сериям

где c – скорость света в вакууме, равная  $3\cdot 10^8$  м/с. Поэтому частота излучения, испускаемого атомом, зависит от разности между энергиями уровней ( $\Delta E$ ). На рис. 3 схематически показаны переходы электрона в возбуждённом атоме водорода, вызывающие излучение в различных областях спектра.

Используя приведённые выше уравнения, Бор рассчитал спектр излучения атома водорода. Его расчеты оказались в великолепном согласии с результатами, полученными экспериментально (табл. 7).

При детальном изучении спектральных линий оказалось, что некоторые из них представляют собой не одну, а несколько близко расположенных линий. Это указыва-

ло на то, что существуют различные орбиты, на которых электроны имеют близкие значения энергий. Для объяснения этого факта Зоммерфельд $^{24}$  предположил, что электроны могут вращаться не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам.

24 Арнольд Иоганнес Вильгельм Зоммерфельд (5.12.1868 – 26.04.1951) – немецкий математик и физик-теоретик. Его вклад в науку состоял не столько в формулировке новых революционных физических теорий, сколько в применении новейших математических методов в решении физических и технических задач. Зоммерфельд был одним из первых физиков, принявших и применявших специальную теорию относительности Эйнштейна.

<sup>23</sup> Макс Планк (23.04.1858 – 04.10.1947) — немецкий физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1918 г. Внёс большой вклад в развитие термодинамики. В 1930 г. Макс Планк возглавил Институт физики кайзера Вильгельма, но в 1937 г. демонстративно ушел в отставку в знак протеста против изгнания из него евреев. В 1945 г. Планк вновь стал президентом Института физики (теперь Институт Макса Планка) и занимал этот пост до конца жизни.

**Таблица 7** Длины волн спектральных линий в серии Бальмера (видимая область)

λ, нм (эксперимент)	λ, нм (расчетные)		
656,466	656,47		
486,271	486,28		
434,171	434,17		
410,291	410,293		
397,12	397,123		

Однако теория Бора не являлась универсальной. С ее позиций нельзя было описать поведение атома водорода в магнитном поле. Не удаётся также объяснить образование молекулы водорода, возникают непреодолимые трудности принципиального характера при описании многоэлектронных атомов. Боровская теория в химии практически не используется.

Указанные трудности можно преодолеть, если подходить к описанию строения атома с позиций более широкой теории — квантовой механики, рассматривающей поведение частиц в микромире. Законы, которые описывают явления, происходящие в микромире, существенно отличаются от законов, описывающих поведение макротел. Квантовое число n, которое было искусственно введено в теории Бора, оказывается с точки зрения квантовой теории неизбежным следствием более общих законов.

Двойственная природа микромира была впервые установлена для света. С одной стороны, для света характерны такие явления, как интерференция и дифракция, которые могут быть объяснены только с позиций его волновой природы. С другой стороны, явление фотоэффекта с позиций этой теории описать невозможно. Это можно сделать, предположив для света корпускулярную (от лат. corpusculum «частица») природу. В 1905 г. Эйнштейн<sup>25</sup> высказал мысль, согласно которой свет испускается в виде частиц, названных фотонами или квантами. Каждый фотон обладает энергией, определяемой уравнением [2.3].

Из корпускулярной природы света следовало, что фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при движении фотон приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы Эйнштейн предложил уравнение эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2. ag{2.4}$$

<sup>25</sup> Альберт Эйнштейн (14.03.1879 – 18.04.1955) – крупнейший физик XX столетия, создатель теории относительности. За открытие закона фотоэффекта в 1921 г. Эйнштейн был удостоен Нобелевской премии. Первым выдвинул идею, что гравитация есть искажение пространства-времени, чем объясняется множество физических явлений. На теориях Эйнштейна во многом строится современная естественнонаучная картина мира.

Объединяя уравнения [2.3] и [2.4], получим:

$$m = \frac{h}{\lambda c}$$
;  $p = mc = \frac{h}{\lambda}$  или  $\lambda = \frac{h}{p}$  [2.5]

где p – импульс фотона.

В 1924 г. французский физик де Бройль $^{26}$ , исходя из представления о двойственной природе микромира, предположил, что электрон имеет определённую длину волны, которая укладывается на орбите целое число раз. Это означает, что  $2\pi r = n\lambda^{27}$ .

Предположение де Бройля в 1927 году получило экспериментальное подтверждение. Американские физики Девисон и Джермер наблюдали дифракцию электронов на кристаллах хлорида натрия.

В теорию Бора принцип квантования был введен произвольно. В ней в основном использовались законы классической механики. Открытие волновых свойств электрона, фотоэффект, опыты с абсолютно чёрным телом привели к созданию нового раздела физики — квантовой механики. Большую роль в ее создании сыграли Э. Шрёдингер и В. Гейзенберг.

Квантовомеханическая модель атома не такая наглядная, как модель, предложенная Бором, а математический аппарат квантовой механики несравненно сложнее. Поэтому основные положения квантовомеханической модели строения атома будут рассмотрены чисто качественно, без использования математического аппарата. Многое из того, что будет изложено в следующем разделе, читателю придется принять «на веру», без доказательств. Квантовые числа будут просто введены для описания поведения электрона в атоме, в то время как они являются следствием решения уравнения Шрёдингера<sup>28</sup>.

 $^{27}$  С учетом уравнения [2.5] и соотношения p=mv, отсюда можно получить уравнение  $mvr=\frac{nh}{2\pi}$ , которое является математическим выражением 1-го постулата Бора.

 $<sup>^{26}</sup>$  Луи де Бройль (15.08.1892—19.03.1987) — французский физик, секретарь Французской Академии наук. В 1929 г. за открытие волновой природы электронов Луи де Бройль был удостоен Нобелевской премии по физике.

<sup>28</sup> Эрвин Шрёдингер (12.08.1887 – 4.01.1961) — австрийский физик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии 1933 г. Основные труды посвящены математической физике, теории относительности, физике атома и биофизике. Автор исследований по теории кристаллической решётки и математической теории цвета, которая легла в основу современной колориметрии. Важнейшей заслугой Шрёдингера является создание им волновой механики.

### 2.2. Квантовомеханическая модель строения атома

В. Гейзенберг $^{29}$  указал на принципиальные различия в наблюдении за микрои макрообъектами. Наблюдение за любым объектом, в принципе, сводится к двум случаям:

- 1) Объект сам подаёт какие-либо сигналы. Например, шум от работающего двигателя, тепловое излучение и т. п.
- 2) На наблюдаемый объект оказывается какое-то воздействие, например, облучение светом, радиоволнами и т. п., и регистрируется отражённый сигнал (как это широко используется в радиолокации, в эхолокации). Чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее (при прочих равных условиях) отражённый сигнал и надёжнее регистрация объекта.

Если ведётся наблюдение за привычными для нас макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения (свет, радиоволны и т. д.) не изменяют ни их положения, ни их скорости. Совершенно иначе обстоит дело при наблюдении объектов микромира, например, электронов. При действии кванта света на электрон скорость последнего не остается без изменения. Поэтому, определив при действии фотона положение электрона в какой-то момент времени, мы не в состоянии в это же мгновение определить его скорость – она уже изменилась.

Гейзенберг предложил соотношение, которое получило название **«соотношение неопределённостей»**:

$$\Delta p \Delta x > h/2\pi$$
, [2.6]

где  $\Delta p$  — неопределённость в значении импульса частицы, а  $\Delta x$  — неопределённость в её координатах.

Из этого соотношения следует, что чем точнее определены координаты электрона, тем с меньшей точностью будет определен его импульс и наоборот. Иными словами, говорить о траектории электрона не имеет смысла, так как для описания последней необходимо точно знать и координаты электрона, и его импульс в каждый момент времени (что было заложено в модель атома Бора). Соотношение неопределённостей показывает, что столь точное описание движения такой маленькой частицы, как электрон, невозможно, т. е. само понятие орбита (траектория) электрона оказывается несостоятельным. Необходим совершенно иной метод описания поведения электрона в атоме, который дает квантовая механика. В квантовой механике для описания поведения электрона исходными являются два положения:

\_

<sup>29</sup> Вернер Карл Гейзенберг (05.11.1901 – 01.02.1976) – немецкий физик-теоретик, один из основателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии 1932 г. Сформулировал в 1927 г. одно из важнейших положений физики — принцип неопределённости. Дал математическое обоснование протонно-нейтронной модели атомного ядра. Автор трудов по квантовой электродинамике, теории поля, квантовой теории ферромагнетизма, философии естествознания.

- 1) движение электрона носит волновой характер;
- 2) наши знания о поведении электрона имеют вероятностный (или статистический) характер.

Некоторые разъяснения по первому положению были уже даны. Прокомментируем второе положение. В соответствии с принципом неопределённости Гейзенберга нельзя точно установить место нахождения частицы. Лучшее, что можно сделать, это указать вероятность, с которой частица будет находиться в области пространства  $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ .

**Электронное облако** – это область пространства, в которой вероятность нахождения электрона имеет определённое высокое значение (90–95 %).

На рисунках, как правило, изображают сечение этой области плоскостью, проходящей через начало координат и лежащей в плоскости рисунка. В начало координат помещают центр ядра атома.

Иногда электронное облако или его граничную поверхность называют орбиталью. Это не совсем верно. Понятие «орбиталь» по звучанию напоминает слово «орбита», но имеет совершенно иной смысл, не пространственный, а энергетический, и означает уровень энергии конкретного электронного облака.

В 1926 г. Э. Шрёдингер предложил уравнение, в которое для описания поведения электрона в атоме была введена волновая функция. **Уравнение Шрёдингера** имеет обманчиво простой вид:

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi \,, \tag{2.7}$$

где E – полная энергия частицы,  $\Psi$  – волновая функция,  $\hat{\mathbf{H}}$  – оператор Гамильтона (гамильтониан).

Гамильтониан показывает, какие математические операции нужно произвести с волновой функцией, чтобы решить уравнение Шрёдингера относительно энергии. Физический смысл волновой функции определить трудно, а вот квадрат ее модуля  $|\Psi|^2$  определяет вероятность нахождения электрона в заданной области пространства.

Уравнение Шрёдингера точно решается для водорода и водородоподобных атомов (т. е. для систем, состоящих из ядра и одного электрона). Из решения этого уравнения для атома водорода вытекает, что поведение электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

#### 1°. Главное квантовое число п

Оно может принимать целые значения от 1 до бесконечности:

$$n = 0, 1, 2 \dots$$

Значения главного квантового числа определяют:

- а) номер энергетического уровня (в теории Бора номер орбиты);
- б) интервал энергий электронов, находящихся на этом уровне;
- в) размеры электронного облака (в теории Бора радиусы орбит);
- г) число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй из двух, третий из трех и т. д.).

В периодической системе Д. И. Менделеева максимальному значению главного квантового числа электрона в невозбуждённом атоме элемента соответствует номер периода.

Иногда пользуются буквенными обозначениями главного квантового числа, т. е. каждому численному значению n соответствует определённое буквенное обозначение (табл. 8).

**Таблица 8** Буквенные обозначения главного квантового числа

Численные значения <i>n</i>	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	K	L	M	N	О

Совокупность всех электронов с одинаковым значением главного квантового числа, т. е. электронов с близкими значениями энергий, образует энергетический уровень (электронный слой, оболочку).

## $2^{\circ}$ . Орбитальное (или азимутальное, побочное) квантовое число l

Орбитальное квантовое число определяет момент импульса электрона, более точное значение его энергии и форму электронного облака. Набор его значений зависит от главного квантового числа:

$$l = 0, 1, \ldots, (n-1),$$

причём каждому значению главного квантового числа  $\boldsymbol{n}$  соответствует  $\boldsymbol{n}$  значений орбитального квантового числа  $\boldsymbol{l}$ . Например, если  $\boldsymbol{n}=1$ , то  $\boldsymbol{l}$  принимает только  $o\partial ho$  значение ( $\boldsymbol{l}=0$ ); при  $\boldsymbol{n}=2$  орбитальное квантовое число принимает  $\partial sa$  значения: 0 и 1, и т. д.

Каждому численному значению  $\boldsymbol{l}$  соответствует определенная геометрическая форма электронных облаков и приписывается буквенное обозначение. Первые четыре буквенных обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий, соответствующих электронным переходам между этими подуровнями: s, p, d, f— первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий sharp «резкий», principal «главный», diffuse «диффузный», fundamental «основной». Обозначения прочих подуровней идут в алфавитном порядке:  $g, h, \ldots$ 

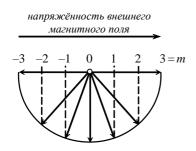
Группа электронов, имеющих одинаковое значение главного и орбитального квантового числа, образует энергетический подуровень.

Любой подуровень определяется двумя квантовыми числами – главным (при записи обычно указывают численное значение) и орбитальным (при записи обычно используют буквенное обозначение) (табл. 9). Например, энергетический подуровень, для которого n=2 и l=1, следует записать так: 2p-подуровень. Все электроны с одинаковыми значениями l имеют одинаковую геометрическую форму электронных облаков и, в зависимости от значений главного квантового числа, различаются размерами, т. е. являются подобными фигурами. Например, все электронные облака, для которых l=0 (облака s-электронов), имеют форму сферы, но различаются радиусами, в зависимости от значения главного квантового числа n. Чем больше значение n, тем больше размеры электронных облаков, например, 1s-электронное облако имеет наименьшие размеры, радиус 2s-электронного облака больше, 3s — еще больше.

Таблица 9 Число подуровней, определяемых значением **п** 

Значение <i>п</i>	1	2	2		3			4	1				5		
Значение $l$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Буквенное обознач. <i>l</i>	s	S	p	S	p	d	S	p	d	f	S	p	d	f	g
Число подуровней	1	2		3			4				5				

#### 3°. Магнитное квантовое число та



**Рис. 4.** Физический смысл магнитного квантового числа

Вращение электрона вокруг ядра можно сравнить с движением тока по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле и магнитный момент, вектор которого направлен перпендикулярно плоскости вращения электрона. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то, согласно квантовомеханическим представлениям, его электроны должны расположиться так, чтобы проекции их магнитных

моментов на направление этого поля были целочисленными (рис. 4). При этом они могут принимать как отрицательные, так и положительные значения, включая нулевое.

Численное значение проекции магнитного момента электрона на направление магнитного поля и является магнитным квантовым числом. Если значение орбитального квантового числа равно  $\boldsymbol{l}$ , то магнитное квантовое число будет принимать значения от  $-\boldsymbol{l}$  до  $+\boldsymbol{l}$ , включая ноль. Общее количество значений будет равно  $2\boldsymbol{l}+1$ .

$$m_l = -l \ldots 0 \ldots + l$$
.

Таким образом, магнитное квантовое число определяет расположение электронных облаков в пространстве относительно выбранной системы координат. Общее число возможных значений  $m_l$  показывает, сколькими способами можно расположить электронные облака данного подуровня в пространстве, т. е. общее число орбиталей на подуровне (табл. 10).

**Таблица 10** Число орбиталей на подуровне

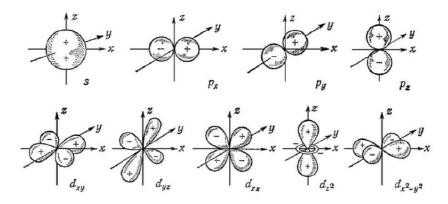
n	<b>n</b> 1					3	
1	0	0	1	0	1	2	
$m_l$	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	
Число орбиталей на подуровне	1	1	3	1	3	5	

Орбитальному квантовому числу  $\boldsymbol{l}=0$  соответствует единственное значение магнитного квантового числа  $\boldsymbol{m}_l=0$ . Эти значения характеризуют все s-электронные облака, которые имеют форму шара. Т. к. в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, каждый s-подуровень состоит только из одной орбитали.

Рассмотрим любой p-подуровень: при l=1 электронные облака имеют форму гантелей (объёмные «восьмёрки»). Магнитное квантовое число принимает следующие значения  $m_l=-1,\ 0,\ +1$  (три значения). Следовательно, p-подуровень состоит из трех орбиталей, соответствующие электронные облака располагаются вдоль трех осей координат и обозначаются  $p_x, p_y, p_z$ .

Для d-подуровня l=2,  $m_l=-2$ , -1, 0, +1, +2 (5 значений). Любой d-подуровень состоит из пяти орбиталей, электронные облака которых определённым образом расположены в пространстве (рис. 5). Эти орбитали, соответственно, обозначаются  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{zy}$ ,  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . Четыре из пяти d-электронных облаков имеют форму четырёхлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя «гантелями», пятое представляет собой «гантель» с тором в экваториальной плоскости (  $d_{z^2}$ - орбиталь) и расположено вдоль оси z. «Лепестки» электронного облака

 $d_{x^2-y^2}$ -орбитали расположены вдоль осей х и у. Электронные облака  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ -орбиталей расположены между соответствующими осями.



**Рис. 5.** Пространственные конфигурации электронных облаков, соответствующих s-, p- и d-орбиталям

Четвёртый энергетический уровень состоит из четырех подуровней —  $s,\ p,\ d$  и f. Первые три из них аналогичны рассмотренным выше, а четвёртый — f-подуровень — состоит уже из семи орбиталей. Пространственные конфигурации f-электронных облаков достаточно сложны, и рассматривать их здесь мы не будем.

## 4°. Спиновое квантовое число (спин электрона) $m_s$

В 1926 г. американские физики Дж.Ю. Уленбек и С.А. Гаудсмит показали, что электрон должен иметь собственный момент импульса, а так как он является заряженной частицей, то и магнитный момент. Следует заметить, что собственный магнитный момент электрона, однозначно отделённый от орбитального момента (определяемого магнитным квантовым числом), не может быть описан с точки зрения классического понятия траектории частицы. Спин имеет квантовомеханическую природу, и рассуждать о нем как о следствии якобы происходящего вращения электрона вокруг своей оси если и наглядно, то неграмотно.

Проекция спина, т. е. собственного магнитного момента на выбранную ось может принимать два значения:

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ M } -\frac{1}{2}$$
.

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел.

Если при описании строения атома водорода не возникает особых проблем (всего один электрон, который в основном состоянии должен занимать орбиталь с минимальной энергией), то при описании строения многоэлектронных атомов необходимо учитывать взаимодействие электрона не только с ядром, но и с другими электронами. Отсюда возникает вопрос последовательности заполнения электронами различных орбиталей в атоме. Эта последовательность определяется тремя правилами.

# 1. Принцип Паули<sup>30</sup>

В одном атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел.

Это означает, что электроны должны отличаться значением хотя бы одного квантового числа. Первые три квантовых числа характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. И если два электрона имеют одинаковый их набор, то это означает, что электроны находятся на одной и той же орбитали. В соответствии с принципом Паули они должны отличаться направлением спина (значением магнитного спинового квантового числа). Из этого следует, что на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными по знаку значениями  $m_s$ .

Для определения «ёмкости» энергетического уровня, т. е. максимального числа электронов, которые могут находиться на уровне с главным квантовым числом  $\boldsymbol{n}$ , составим табл. 11. Из неё видно, что число орбиталей на данном энергетическом уровне в зависимости от значения  $\boldsymbol{n}$  образует арифметическую прогрессию, где первый член  $a_1 = 1$ , а последний  $a_n = 2\boldsymbol{l} + 1$ . Разность прогрессии равна 2, а число членов –  $\boldsymbol{n}$ . Сумма  $S_n$  прогрессии в этом случае будет равна:

$$S_n = \frac{a_1 + a_n}{2} n = \frac{(1 + 2l + 1)}{2} n = (l + 1)n,$$

а с учетом l = n - 1

$$S_n = (n-1+1)n = n^2$$
.

Таким образом, общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа n равно  $n^2$ . А так как на одной орбитали может находиться лишь два электрона, получаем, что максимальная электронная ёмкость энергетического уровня составляет  $2n^2$ .

<sup>30</sup> Вольфганг Эрнст Паули (25.04.1900 – 15.12.1958) – австрийский физик, лауреат Нобелевской премии за 1945 г. Он редко публиковал свои работы, предпочитая этому интенсивный обмен письмами со своими коллегами, но его существенный вклад в квантовую механику несомненен. Он ввел в квантовую механику новую степень свободы, позже идентифицированную Уленбеком и Гаудсмитом как спин; предсказал существование нейтрино.

Таблица 11 Максимальная электронная ёмкость первых трёх энергетических уровней

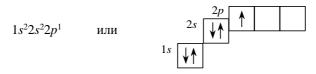
N	1	T44 ·	***	число электронов					
10	ı	$m_l$	$m_s$	на подуровне	на уровне				
1	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2				
2	0( <i>s</i> )	0	$\pm \frac{1}{2}$	2					
	1( <i>p</i> )	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6	8				
3	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2					
	1( <i>p</i> )	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6					
	2( <i>d</i> )	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$	10	18				

Существует определённая форма записи состояния электрона в атоме. Например, для основного состояния атома водорода она выглядит так:

уровень 
$$1s^1$$
 число электронов на подуровне подуровень

Это означает, что на первом энергетическом уровне на s-подуровне находится один электрон. Существует и другая форма записи распределения электронов по подуровням— с помощью квантовых ячеек. Орбитали в этом случае принято условно обозначать квадратами, а электроны— стрелками  $\uparrow$  или  $\downarrow$ , в зависимости от знака спина. Тогда электронное строение атома водорода можно изобразить так:

Электронное строение атома с большим числом электронов, например, атома бора можно записать следующими способами:



# 2. Правило Хунда<sup>31</sup>

Это правило определяет последовательность заполнения орбиталей электронами в пределах одного подуровня.

В пределах одного подуровня электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Таким образом, на подуровне должно быть максимальное число неспаренных электронов. Рассмотрим выполнение этого правила на примере заполнения p-подуровня.

1 вариант	<b>†</b>	<b>†</b>   <b>†</b>	† † †	<b>↓</b> ↑ ↑ ↑	<b>↓↑ ↓↑ ↑</b>	<b>↓↑ ↓↑ ↓↑</b>
суммарный спин	1/2	1	3/2	1	1/2	0
2 вариант	<b>†</b>	<b>↓</b> ↑	<b>↓</b> ↑ ↑	<b>↓</b> ↑ <b>↓</b> ↑	<b>↓↑ ↓↑ ↑</b>	<b>↓↑ ↓↑ ↓↑</b>
суммарный спин	1/2	0	1/2	0	1/2	0

В соответствии с правилом Хунда заполнение орбиталей происходит по первому варианту, т. е. сначала электроны занимают все свободные орбитали, и только потом происходит их спаривание.

## 3. Принцип наименьшей энергии

В основном состоянии атома каждый электрон занимает тот подуровень, на котором его энергия будет минимальной.

В водородоподобных атомах (микросистема, состоящая из ядра и одного электрона) заполнение энергетических уровней происходит в соответствии с монотонным ростом главного квантового числа n (n = 1, 2, 3 ... и т. д.). При каждом значении n заполнение подуровней должно осуществляться в порядке возрастания орбитального квантового числа l, которое принимает значения от 0 до (n – 1). Заполнение следующего энергетического уровня начинается только в том случае, когда предыдущий уровень заполнен полностью. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется формулой  $2n^2$  и, следовательно, максимальные числа элементов в периодах должны быть следующими (табл. 12). Реально же в периодической системе наблюдается другая картина (табл. 13).

<sup>31</sup> Фридрих Хунд (4.02.1896 – 31.03.1997) – немецкий физик, профессор нескольких университетов. Основные труды – по квантовой механике, спектроскопии (систематика атомных и молекулярных спектров), магнетизму.

Таблица 12 Предполагаемое число элементов в периодах

№ периода ( <b>n</b> )	Максимальное число элементов
1	2
2	8
3	18
4	32
5	50

**Таблица 13** Реальное число элементов в периодах

№ периода ( <b>n</b> )	Максимальное число элементов
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32
7	32

Как видно из этой таблицы, периоды как бы образуют пары. Исключение составляет только первый период, содержащий всего два элемента, у которых заполняется первый энергетический уровень, состоящий из одного подуровня, и нет внутренних электронов, которые могли бы повлиять на строение внешнего уровня. В остальных же случаях наблюдается следующая картина: строение третьего периода подобно строению второго (и оба содержат по 8 элементов), строение пятого периода подобно строению четвертого (и в обоих по 18 элементов), строение седьмого подобно строению шестого (по 32 элемента).

Значительно лучшее совпадение с действительностью даёт распределение электронов по (n+l)-группам, предложенное В.М. Клечковским $^{32}$ . Выше указывалось, что энергия электрона определяется не только значением главного квантового числа, но и значением орбитального, поэтому для того, чтобы определить, какой подуровень будет заполняться

<sup>32</sup> Всеволод Маврикиевич Клечковский (28.11.1900 – 2.05.1972) — советский агрохимик. Основное направление исследований — применение метода меченых атомов в агрохимии. Одним из первых организовал широкие исследования питания растений с применением радиоактивных изотопов. Создал ряд приборов для этой цели. Изучил поведение продуктов деления тяжёлых ядер (изотопов стронция, иттрия, циркония) в почвах. Также внёс вклад в физико-математическое обоснование явления периодичности.

электронами в первую очередь, необходимо учитывать значения обоих квантовых чисел.

Для практического применения **правило Клечковского** можно сформулировать так:

- 1. Заполнение подуровней электронами происходит в последовательности увеличения суммы соответствующих им значений главного и орбитального квантовых чисел n+l.
- 2. В случае одинаковых значений этой суммы для нескольких подуровней сначала заполняется тот подуровень, для которого главное квантовое число  $\boldsymbol{n}$  имеет наименьшее значение.

Рассмотрим конкретное применение этого правила (табл. 14). Для первых двух значений сумм (n+l), равных соответственно 1 и 2, нет альтернативных вариантов, и заполнение подуровней происходит в следующей последовательности: 1s, затем 2s. Начиная со значения суммы, равной 3, возникают два варианта: заполнять 2p-подуровень или 3s-подуровень. В соответствии с правилом Клечковского, выбираем тот подуровень, для которого n имеет меньшее значение, t. е. 2p-подуровень. Затем заполняется t0 гларуровень. Далее значение t1 гмих значений опять два: для t3 глодуровень или t4 гларуровень (случай, аналогичный предыдущему). Сначала будет заполняться t5 гмих t7 гмих t8 гмих t8 гмих t9 гмих

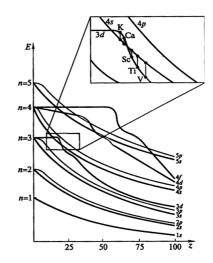
Таблица 14 Сумма значений главного и побочного квантового числа

n	1	1	2		3			4	1				5						6		
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5
n+l	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	9	6	7	8	9	10	11

Применяя правило Клечковского, получим следующую последовательность заполнения энергетических подуровней:

Если рассмотреть изменение энергии подуровней с увеличением заряда ядра атома (рис. 6), то можно увидеть, что энергия всех подуровней снижается. Но скорость понижения энергии у разных подуровней не одинакова. Поэтому, если до кальция 3d-подуровень был по энергии выше 4s, то, начиная со скандия и последующих элементов, его энергия становится ниже, о чем говорит, например, электронное строение иона  $Fe^{2+}$  ( $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$ , а не  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^44s^2$ ). Из приведённого электронного строения иона видно, что два валентных электрона железа ушли с 4s-подуровня, который для атома железа менее энергетически выгоден (в отличие от атома кальция). Аналогичная инверсия энергий наблюдается у 5s- и 4f-, а также у 6s- и 5f-подуровней.

В дальнейшем было установлено, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. Так, d-подуровня устойчивыми конфигурациями электронными  $d^{10}$ являются И  $d^5$ . f-подуровня — соответственно  $f^{14}$  и  $f^{7}$ . Этим объясняются аномалии в строении внешних энергетических некоторых уровней элементов. Например, у хрома валентные уровни должны были конфигурацию  $3d^44s^2$ , а реально –  $3d^54s^1$ ; у меди должно быть  $3d^94s^2$ , леле самом Аналогичные переходы электронов с *s*-подуровня на *d*-подуровень наблюдаются у молибдена, серебра, золота, а также у f-элементов.



**Puc. 6.** Схема изменения энергии подуровней с ростом заряда ядра

Есть и некоторые другие аномалии в строении внешних энергетических уровней, в основном у актиноидов, которые здесь рассматриваться не будут.

## После изучения §§ 2.1 – 2.2 вы должны знать, что

- состояние электрона в атоме определяется набором значений четырёх квантовых чисел, каждое из которых имеет определённый физический смысл;
- $-\,$  для первых трёх квантовых чисел можно ввести и геометрическую интерпретацию:
  - главное квантовое число  $\boldsymbol{n}$  определяет размеры электронного облака,
- орбитальное квантовое число  $\boldsymbol{l}$  определяет геометрическую форму электронного облака,
- магнитное квантовое число  $m_l$  определяет расположение электронного облака в пространстве относительно выбранной системы координат;
- заполнение энергетических подуровней атомов электронами в невозбуждённом состоянии подчиняется трем правилам:
  - принципу Паули;
  - правилу Хунда;
  - принципу наименьшей энергии.

### Задачи с разбором

1. Могут ли электроны иона  $Rb^+$  находиться на следующих орбиталях: 1) 4p; 2) 3f; 3) 5s; 4) 5p?

Элемент Rb находится в главной подгруппе I группы V периода таблицы Менделеева, значит, у него начинает заполняться электронный уровень с главным квантовым числом n=5:  $5s^1$ . У иона Rb<sup>+</sup> внешний электрон потерян. Значит, ни на 5p, ни на 5s-орбиталях невозбуждённого иона Rb<sup>+</sup> электронов нет. Однако электроны *могут* переходить на эти орбитали при возбуждении атома.

Изобразим предпоследний уровень (n=4):  $4s^24p^64d^{0}4f^{0}$ . На нём находится 8 электронов, как и у любого s-элемента (т. е. элемента главной подгруппы I или II группы периодической таблицы, у которого заполняется s-подуровень). Почему 4d и 4f-подуровни пустые? Дело в том, что энергия 4d-подуровня выше, чем 5s, а 4f- даже выше, чем 6s, а сначала заполняются подуровни с меньшей энергией. Итак, электроны  $Rb^+$  могут находиться на 4p-орбиталях.

Осталось понять, могут ли они находиться на 3f-орбиталях. При n=3 орбитальное квантовое число l принимает значения  $0,\ 1,\ 2,$  которые соответствуют  $s,\ p$  и d-подуровням. А 3f-подуровня попросту не существует.

**2.** Приведите примеры трёх частиц (атомы, ионы) с электронной конфигурацией  $1s^22s^22p^63s^23p^6$ .

Подходящий элемент периодической системы — Ar (8 электронов на третьем — внешнем — электронном уровне). Ясно, что других атомов с такой электронной конфигурацией нет. Но мы знаем, что элементы, у которых не хватает, как правило, от 1 до 3 электронов до устойчивой 8-электронной оболочки, стремятся приобрести их и стать отрицательными ионами, а имеющие 1-3 электрона на следующем уровне — отдать их и стать положительными ионами. Таким образом, это могут быть  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $P^{3-}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ... Выберите любые три частицы на ваш вкус.

**3.** Сколько элементов было бы в 5-м периоде, если бы спиновое квантовое число имело единственное значение -1?

В реальности спиновое квантовое число, как известно, принимает два разных значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . Если же оно имело бы единственное значение, то электронная оболочка могла бы вместить вдвое меньшее число электронов, т. к. все они должны отличаться друг от друга набором квантовых чисел (принцип Паули), а, следовательно, элементов в периоде было бы в два раза меньше.

**4.** Какие значения имеют квантовые числа для самого внешнего электрона невозбужденного атома алюминия?

Алюминий находится в 3-м периоде и в III группе периодической таблицы. Значит, внешний электронный уровень у него — 3-й, и на нем находится 3 электрона: два s и один p. Для 3p-электрона квантовые числа: n = 3, l = 1,  $m_l = -1$ ,  $m_s = +\frac{1}{2}$  или  $-\frac{1}{2}$ , по выбору.

**5.** Какие квантовые числа и как должны, по вашему мнению, измениться при переходе от нашего мира  $\kappa$  1) одномерному; 2) пятимерному?

Для ответа на этот вопрос необходимо уяснить, какие из 4 квантовых чисел имеют отношение к размерности пространства.

Главное квантовое число n характеризует в основном размер электронного облака:

$$n=1$$
 **O**  $n=2$  **O**  $n=3$ 

Понятно, что размерность пространства (ненулевая) не влияет на эту характеристику.

Орбитальное квантовое число *l* характеризует форму электронного облака. Кроме трёхмерного, мы можем наглядно представить себе лишь двух- и одномерный миры. В двухмерном мире электронные облака, как и все остальное, станут плоскими, но понятие формы сохранится. В сущности, изображение объёмных электронных облаков на бумаге, проецирование их в плоскость листа – и есть в какой-то мере переход к двухмерному миру. Что же касается одномерного, то здесь понятие формы стирается, остается лишь размер (протяжённость). Вероятно, орбитальное квантовое число при переходе к одномерному миру потеряет смысл.

Если рассматривать пространство большей размерности, чем наше, то понятие «формы» здесь становится гораздо шире, и нельзя исключать, что для описания всего многообразия форм электронных облаков при данном n потребуется больше различных значений l.

Магнитное квантовое число  $m_l$  характеризует пространственную ориентацию электронного облака, а значит, зависит от размерности напрямую. При l=0  $m_l$  может принимать единственное значение 0, что отражает единственную возможность ориентации в пространстве сферически симметричного s-облака. При l=1  $m_l$  принимает 3 различных значения: -1, 0, 1 – гантелеобразные p-облака могут быть вытянуты вдоль разных координатных осей:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Если размерность пространства, т. е. число координатных осей, меняется, то изменится и число возможностей

для расположения электронных облаков, а значит, набор  $m_l$  будет другим. Поскольку же количество разных значений  $m_l$  при данном l определяет количество орбиталей на данном подуровне, это приводит к существенным изменениям в химии.

 $m_s$  — спиновое квантовое число — принимает два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . Это отражает тот факт, что на орбитали может находиться два электрона с противоположными спинами. Обычно спин связывается с собственным моментом импульса электрона и, как таковой, мог бы измениться при переходе к иной размерности пространства.

### Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Найдите в периодической системе как можно больше случаев нарушения периодического закона в формулировке Д.И. Менделеева: «химические и физические свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов». Чем объяснить эти нарушения?
- **2.** Сколько протонов и нейтронов содержится в ядрах атомов а)  $^{7}$ Li; б)  $^{119}$ Sn; в)  $^{235}$ U; г)  $^{14}$ C?
- **3.** Могут ли электроны а) атома водорода; б) иона  $H^+$ ; в) атома кальция; г) иона  $Ca^{2+}$  находиться на следующих энергетических подуровнях: 1) Is; 2) Is; 3) Is; 4) Is; 2) Is; 2) Is; 3) Is; 4) Is; 6) Is; 6) Is; 6) Is; 6) Is; 7) Is; 8) Is; 8) Is; 8) Is; 8) Is; 8) Is; 8) Is; 9) Is;
- **4.** Могут ли электроны а) невозбуждённого, б) возбуждённого иона  $Na^+$  находиться на 2s, 2d, 3f, 4s, 5d-орбиталях? Обоснуйте.
- **5.** Напишите электронные конфигурации атомов элементов I и II периодов периодической таблицы в виде формул (как в следующем задании) и в виде квантовых ячеек («клеточек»), заполненных электронами.
- **6.** Приведите два примера сложных веществ, в состав которых входят только частицы с электронным строением  $1s^22s^22p^6$ .
- **7.** Какие значения имеют квантовые числа для самого внешнего электрона: а) невозбуждённого атома лития; б) невозбуждённого иона магния; в) невозбуждённого атома титана; г) невозбуждённого иона цинка?
- **8.** Изобразите электронную конфигурацию: а) атома галлия; б) иона  $Te^{2-}$ ; в) атома рутения; г) иона  $Fr^+$  в невозбуждённом состоянии.
- **9.** Приведите пример применения а) принципа Паули; б) правила Хунда; в) правила Клечковского к заполнению электронных оболочек конкретных атомов.

10. Допустим, что некая вселенная Y имеет набор квантовых чисел:

$$n = 1, 2, 3, ...$$
  $m_l = -l, ..., +l$   $l = 0, 1, 2, ..., n$   $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Сколько элементов было бы в 3-м периоде периодической таблицы вселенной Y?

Как вы думаете, сколько измерений может быть во вселенной Ү?

- **11.** Как изменилось бы число элементов во втором периоде периодической системы, если бы при прочих неизменных квантовых числах спин имел бы значения  $m_s = \pm 1/3$ ?
- **12.** Сколько элементов должно быть в 5-м периоде для обычного набора квантовых чисел? Какая имеется разница «теории» с реальностью и почему?
- $13^*$ . Условно предположив, что для заполнения электронных оболочек атомов элементов 8-го периода и далее будут выполняться закономерности, выявленные для элементов 1-7 периодов, попытайтесь предсказать:
  - а) сколько орбиталей на *g*-подуровне?
  - б) в каком периоде начнет заполняться *g*-подуровень?
  - в) сколько элементов будет в этом периоде?
- г) будут ли элементы, у которых заполняется g-подуровень, металлами или неметаллами?
- д) какой порядковый номер будет иметь следующий после радона инертный газ? А следующий за ним?
  - е) изобразите электронную конфигурацию элемента № 124.
- $14^*$ . Изобразите электронную конфигурацию: а) атома хрома; б) атома меди; в) атома самария; г) атома фермия в невозбуждённом состоянии.
  - 15\*. Охарактеризуйте физический смысл квантовых чисел.

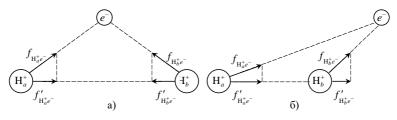
## Химическая связь

### 3.1. Природа и виды химической связи

Молекула представляет собой сложную систему атомных ядер и электронов. Атомы в молекуле удерживаются преимущественно силами электростатического характера. В этом случае говорят, что они связаны **химической связью.** Химическая связь осуществляется s- и p-электронами внешнего и d-электронами предвнешнего слоя. Эта связь характеризуется следующими параметрами:

- 1. Длиной связи межъядерным расстоянием между двумя химически связанными атомами.
- 2. Валентным углом углом между воображаемыми линиями, проходящими через центры химически связанных атомов.
- 3. **Энергией связи** количеством энергии, затрачиваемой на ее разрыв в газообразном состоянии.
- 4. **Кратностью связи** числом электронных пар, посредством которых осуществляется химическая связь между атомами.

Атом в молекуле – понятие условное, т. к. его энергетическое и электронное состояние в корне отличается от изолированного атома, строение которого было разобрано в предыдущей главе. Рассмотрим, какие силы возникают между частицами в простейшей системе, состоящей из двух протонов и одного электрона (рис. 7). Если мы будем сближать два протона, то между ними возникнут силы отталкивания, и о получении устойчивой системы говорить не приходится. Поместим в их поле один электрон. Здесь могут возникнуть два случая: первый, когда электрон находится между протонами (а), и второй, когда он располагается за одним из них (б).



**Рис. 7.** Распределение сил взаимодействия между ядрами и электроном в  $H_2$ +

В обоих случаях возникают силы притяжения. В первом случае составляющие этих сил (проекции на ось, проходящую через центры протонов), направлены в противоположные стороны с силами отталкивания (см. рис. 8а) и могут их компенсировать. Во втором случае составляющие сил притяжения направлены в разные стороны (см. рис. 8б), и трудно говорить об уравновешивании сил отталкивания между протонами. Отсюда следует, что для возникновения химической связи с образованием молекулы или иона электроны должны находиться преимущественно в межъядерном пространстве. Эта область называется связывающей, т. к. при нахождении там электронов образуется химическая связь. Область, находящаяся за ядрами, называется разрыхляющей, т. к. при попадании в неё электронов химическая связь не образуется.

Здесь был рассмотрен простейший случай образования химической связи в ионе  $H_2^+$ . Применив аналогичные рассуждения к молекуле водорода, можно прийти к выводу, что появление второго электрона в связывающей области ещё более стабилизирует систему. Следовательно, для образования более устойчивой химической связи предпочтительна электронная пара. Спины электронов в этом случае должны быть антипараллельны, т. е. направлены в разные стороны. Образование химической связи должно сопровождаться понижением полной энергии системы.

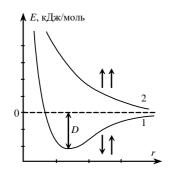


Рис. 8. Изменение потенциальной энергии системы из двух атомов водорода как функции расстояния между ними

Рассмотрим изменение потенциальной энергии системы на примере сближения двух атомов водорода. Когда атомы находятся на очень большом расстоянии друг от друга, они не взаимодействуют, и энергия такой системы близка к нулю. По мере сближения атомов возникают силы притяжения между электроном одного атома и ядром другого и наоборот. Эти силы увеличиваются обратно пропорционально квадрату расстояния между атомами. Энергия системы понижается. По мере сближения атомов начинают играть роль силы отталкивания между их ядрами и электронами.

Увеличение сил отталкивания обратно пропорционально уже шестой степени расстояния. Кривая потенциальной энергии проходит через минимум, а затем резко уходит вверх (рис. 8).

Расстояние, соответствующее положению минимума на кривой, является равновесным межъядерным расстоянием и определяет длину

химической связи. Так как атомы в молекуле участвуют в колебательном движении относительно положения равновесия, расстояние между ними постоянно меняется, т. е. атомы не жёстко связаны друг с другом. Равновесное расстояние соответствует при данной температуре некоторому усредненному значению. С повышением температуры амплитуда колебания увеличивается. При достаточно большой температуре атомы могут разлететься на бесконечно большое расстояние друг от друга, что будет соответствовать разрыву химической связи. Глубина минимума по оси энергии определяет энергию химической связи, а величина этой энергии, взятая с обратным знаком, будет равна энергии диссоциации данной двухатомной частицы (**D**).

Если сближаются атомы водорода, электроны которых имеют параллельные спины, потенциальная энергия такой системы будет возрастать (рис. 8), и между атомами возникают лишь силы отталкивания.

Как уже отмечалось выше, в образовании химической связи участвуют *s-*, *p-* и *d-*электроны, имеющие различную геометрическую конфигурацию электронных облаков и различные знаки волновых функций в пространстве. Для возникновения химической связи необходимо перекрывание частей электронных оболочек с одинаковым знаком волновой функции. В противном случае химическая связь не образуется. Это утверждение легко объяснить на примере наложения двух синусоид, которые в первом приближении могут отождествляться с волновыми функциями (см. рис. 9).

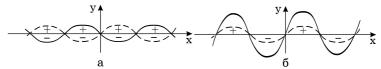


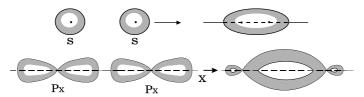
Рис. 9. Результаты сложения двух синусоид

В случае наложения двух синусоид с разными знаками в одной и той же области (рис. 9а) суммарная составляющая их будет равна нулю – связи нет. В противоположном случае происходит сложение амплитуд колебаний, и получается новая синусоида – образуется химическая связь (рис. 9б).

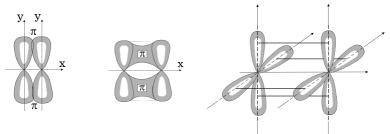
В зависимости от симметрии электронных облаков, в результате перекрывания которых образуется химическая связь, суммарное электронное облако будет иметь различную симметрию, в соответствии с которой они распадаются на три вида:  $\sigma$ - (сигма),  $\pi$ - (пи) и  $\delta$ - (дельта) связи.

**σ-связь** осуществляется при перекрывании электронных облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов. При этом максимум электронной плотности достигается в межъядерном пространстве, и она имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры атомов (при вращении вокруг этой оси знак волновой функции не

меняется). Как видно из рис. 10, s-электроны в силу своей шаровой симметрии образуют только  $\sigma$ -связи.  $\sigma$ -связь образуется в результате перекрывания с s-,  $p_{_X}$ -,  $d_{_{X^2-Y^2}}$ -электронами другого атома. Возможно образование  $\sigma$ -связи в случае перекрывания между собой двух  $p_{_X}$ - электронных облаков или  $p_{_X}$  и  $d_{_{X^2-Y^2}}$ .



**Рис. 10.** Некоторые примеры образования  $\sigma$ -связей



**Рис. 11.** Примеры  $\pi$ - и  $\delta$ -связей

**\pi-связи** возникают при перекрывании электронных облаков над и под линией, соединяющей центры атомов (рис. 11). Суммарные электронные облака также симметрично расположены относительно этой оси, но они не имеют цилиндрической симметрии, как в случае  $\sigma$ -связи, поскольку знак волновой функции меняется при повороте на  $180^{\circ}$  вокруг оси. В силу своего пространственного расположения  $\pi$ -связь образуют электроны на таких парах орбиталей, как  $p_Y - p_Y$ ,  $p_Z - p_Z$ ,  $p_Y - d_{XY}$ .

**δ-связь** образуют d-электроны за счет перекрывания всех четырех лепестков электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. Такое возможно, когда в образовании связи участвуют пары орбиталей  $d_{XY}-d_{XY},\,d_{XZ}-d_{XZ},\,d_{YZ}-d_{YZ}.$ 

Выше была рассмотрена классификация химических связей, исходившая из симметрии электронных облаков. Существует и другой подход к классификации химической связи, основанный на характере распределения электронной плотности между атомами, т. е. химическая связь рассматривается с точки зрения принадлежности электронной пары тому или иному атому. Возможны три случая.

- 1. Электронная пара связывает два одинаковых атома. В этом случае она в равной мере принадлежит им обоим. В молекуле нет разделения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов. Они совпадают, и такая связь называется ковалентной неполярной (рис. 12).
- 2. Если электронная пара связывает два различных атома, то она смещена в сторону более электроотрицательного атома. Центры тяжести положительного и отрицательного зарядов разделяются, связь становится полярной и носит название ковалентной полярной связи.

  3. Третий случай связан с полной передачей электронной пары во
- 3. Третий случай связан с полной передачей электронной пары во владение одного из атомов. Это происходит при взаимодействии двух атомов, резко отличающихся по электроотрицательности, т. е. способности удерживать электронную пару в своем электрическом поле. При этом атом, отдавший электроны, становится положительно заряженным ионом (катионом), а атом, принявший их отрицательным (анионом). В этом случае связь носит название ионной.

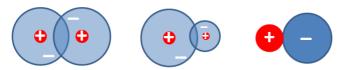


Рис. 12. Ковалентная неполярная, ковалентная полярная и ионная связь

Характер связи во многом определяет физико-химические свойства вешеств.

Вещества, молекулы которых характеризуются ковалентной неполярной связью, могут в твердом состоянии образовывать молекулярные и атомные кристаллические решётки. В молекулярных решётках наблюдается очень слабое межмолекулярное взаимодействие. Неполярные молекулы удерживаются в узлах кристаллической решётки за счет дисперсионного взаимодействия (образования в них мгновенных и наведенных диполей). Вследствие движения пары электронов и расположения ее в какой-то момент времени за одним из ядер в молекуле происходит разделение центров тяжести отрицательных и положительных зарядов. Такое состояние наблюдается очень малое время, поэтому такой диполь носит название мгновенного диполя. Однако этого времени достаточно для того, чтобы индуцировать наведенный диполь на другой молекуле. Силы, связывающие молекулы за счет образования мгновенных и наведенных диполей, часто называют ван-дер-ваальсовыми.

В общем случае к ван-дер-ваальсовым силам относят любые силы межмолекулярного взаимодействия: диполь-дипольного, ориентационного, дисперсионного и т. п. Ван-дер-ваальсовы силы являются очень слабыми, вследствие чего кристаллическую решётку легко разрушить

незначительным нагреванием. Все вещества, имеющие молекулярные кристаллические решётки, обладают низкими температурами плавления и кипения. Ван-дер-ваальсовы силы растут с увеличением количества электронных облаков в молекуле, так как повышается вероятность образования мгновенных диполей. В молекуле водорода присутствует одна пара электронов, поэтому водород является самым низкокипящим веществом с молекулярным строением<sup>33</sup>. Молекулы кислорода и азота отличаются содержанием электронов на одну пару. Температуры кипения кислорода (90,2 K) и азота (77,4 K) отличаются на 13 K.

Простые вещества, обладающие атомной кристаллической решёткой, наоборот, характеризуются очень высокими температурами плавления и кипения. В этом случае бесконечное число атомов соединено неполярными ковалентными связями в гигантскую молекулу. Энергия разрыва ковалентной связи велика. Поэтому, чтобы разрушить такую кристаллическую решётку, требуются большие энергетические затраты. Если вещество характеризуется одним межатомным расстоянием в кристаллической решётке, оно будет обладать очень высокой твёрдостью. Примером может служить алмаз ( $T_{\text{пл.}} \sim 4000 \text{ K}$  при  $11 \Gamma \Pi a$ ).

Температуры плавления и кипения веществ, атомы в молекуле которых связаны ковалентной полярной связью, тоже низкие, но выше, чем у веществ с неполярными молекулами. В большинстве своем эти вещества – газы при комнатной температуре $^{34}$ . Примеры – хлороводород, сероводород и т. п. Температуры кипения соединений сходного строения (например, хлороводород HCl, бромоводород HBr, иодоводород HI), как правило, растут с увеличением длин связи и ван-дер-ваальсовых сил. Исключения – аммиак NH<sub>3</sub>, вода H<sub>2</sub>O, фтороводород HF. Эти соединения в ряду им подобных обладают наивысшими температурами плавления и кипения. Резкое их увеличение объясняется образованием водородных связей между молекулами.

Атомы азота, кислорода и фтора – самые электроотрицательные. Они сильно смещают электронную плотность связи с атомом водорода к себе. В результате этого усиливается диполь-дипольное взаимодействие. Кроме того, у водорода образуется практически свободная орбиталь, а, например, у атома фтора имеется неподелённая электронная пара.

<sup>34</sup> Но среди веществ, обладающих молекулярной кристаллической решёткой, есть и жидкости (например, вода, бром), и твёрдые вещества (например, сера, белый фосфор, иод).

 $<sup>^{33}</sup>$  Однако самым низкокипящим веществом является гелий Не:  $T_{\rm кип.}=4,2~{\rm K}$  (у водорода Н2  $T_{\rm кип.}=20,3~{\rm K}$ ). Гелий – инертный газ – вообще не образует химических связей, и «молекула» гелия одноатомна, а число электронов в ней такое же, как в молекуле водорода (два электрона).

Появляется возможность образовывать между молекулами дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму, что приводит к существованию не только в жидкой, но и в газовой фазе ассоциатов состава  $(HF)_n$  и  $(H_2O)_n$ . Наличие таких ассоциированных молекул приводит к повышению температур кипения и плавления по сравнению с теми же величинами у веществ аналогичного строения.

Очень высокими температурами плавления и кипения обладают вещества, в узлах кристаллической решётки которых расположены ионы. Это объясняется сильным электростатическим взаимодействием положительных и отрицательных ионов. Силы же отталкивания одноимённых ионов значительно меньше, так как они расположены на больших расстояниях друг от друга. Вследствие этого все вещества, имеющие ионные кристаллические решётки, обладают высокими значениями энергий образования решётки. Ионная связь осуществляется в галогенидах металлов, в оксидах металлов, в солях типа нитратов, сульфатов и т. п. Для разрушения ионных кристаллов требуется значительная тепловая энергия, что и определяет высокие температуры плавления и кипения, которые, в свою очередь, будут зависеть от заряда ионов, их радиусов и электронного строения. Чем выше заряд и меньше радиусы ионов (т. е. чем больше сила притяжения между ионами), тем, как правило, выше температура плавления. Расплавы ионных веществ хорошо проводят электрический ток.

Таким образом, зная природу химической связи в молекулах различных веществ, можно относительно легко прогнозировать их физико-химические свойства.

#### 3.2. Метод валентных связей

Электронная пара, образующая химическую связь, как уже отмечалось, находится в общем пользовании двух ядер. В этом случае движение каждого электрона будет описываться новой волновой функцией, являющейся решением уравнения Шрёдингера для этой системы. Эта волновая функция отличается от атомных волновых функций. Она называется молекулярной волновой функцией и соответствует молекулярной орбитали. Молекулярные орбитали характеризуются определёнными значениями энергии. В молекуле, как и в атоме, существует последовательность энергетических уровней. Однако строгое решение уравнения Шрёдингера для них получить не представляется возможным, и поэтому прибегают к приближённым методам расчета, отличающимся друг от друга способом задания молекулярной волновой функции. Наиболее широкое распространение получили два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

В методе валентных связей химическая связь рассматривается как двухэлектронная и двухцентровая, т. е. связь образуется *двумя* электронами (парой), которые локализованы в пространстве между *двумя* атомами, находясь в их общем пользовании.

Возможны два механизма образования общей электронной пары. Первый называется обменным механизмом и заключается в спаривании двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющих противоположные спины. Его можно выразить следующей схемой:

$$\begin{array}{|c|c|c|}\hline \uparrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|}\hline \downarrow \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|}\hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array}$$

Второй механизм, называемый донорно-акцепторным механизмом, заключается в предоставлении одним атомом в общее пользование пары электронов, а другим — свободной орбитали. Атом, предоставляющий электронную пару, называется донором, а атом, имеющий свободную орбиталь, — акцептором. Схема образования связи в этом случае выглядит так:

$$\uparrow \downarrow$$
 + =  $\uparrow \downarrow$ 

Любая хорошая теория должна соответствовать трем требованиям:

- 1. Объяснять все экспериментальные факты, накопленные наукой до её создания.
- 2. Иметь математический аппарат, с помощью которого можно рассчитать экспериментальные константы и закономерности, найденные ранее.
  - 3. Иметь предсказательную силу.

С этой точки зрения рассмотрим возможность предсказания состава химических соединений между водородом и элементами второго периода периодической системы: Li, Be, B, C, N, O, F. Так как в атоме водорода имеется только один электрон, образование связи будет происходить по обменному механизму.

Атом лития на 2s-подуровне имеет один неспаренный электрон и, следовательно, соединение должно иметь состав LiH. У атома бериллия этот подуровень заполнен, и нет ни одного неспаренного электрона, следовательно, бериллий не должен образовывать ни одной химической связи. У бора и следующих за ним элементов (C, N, O, F) происходит последовательное заполнение 2p-подуровня, и атомы этих элементов имеют определённое число неспаренных электронов. Если при образовании связей учитывать только наличие неспаренных электронов, то для этих элементов должны образоваться следующие водородные соединения: BH, CH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF.

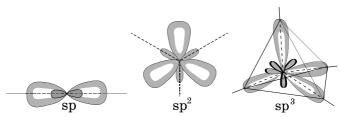
Отсюда видно, что, рассуждая таким образом, можно вступить в противоречие с экспериментальными данными: бериллий образует соединение с водородом состава  $BeH_2$ , водородные соединения бора также имеют другой состав, а простейшее соединение углерода с водородом имеет состав  $CH_4$ . Устранить это противоречие можно, предположив, что атомы элементов второго периода участвуют в образовании молекул в возбуждённом состоянии, т. е. происходит распаривание s-электронов и переход их на p-подуровень.

Но тут возникает другое несоответствие с опытными данными. Поскольку энергии *s*- и *p*-электронов различны, то и энергии образуемых ими химических связей должны отличаться. Следовательно, подобные связи Э–Н должны иметь разную длину (в зависимости от того, электронные облака какого типа принимают участие в их образовании). Согласовать теорию и эксперимент можно, введя предположение об усреднении энергий *s*- и *p*-подуровней и образовании новых подуровней, на которых энергии электронов, находящихся уже на орбиталях другого типа, одинаковы. А раз это так, то, по правилу Хунда, на новом подуровне появляется максимальное число неспаренных электронов.

Эта гипотеза получила название концепции гибридизации Полинга<sup>35</sup>, а орбитали, образующиеся в результате усреднения энергий разных подуровней, называются гибридными орбиталями. Естественно, что при этом меняются и форма электронных облаков, и их расположение в пространстве. В зависимости от того, какие орбитали участвуют в образовании гибридных орбиталей, рассматривают различные типы гибридизации и пространственные конфигурации образовавшихся гибридных электронных облаков (рис. 13). Число получившихся гибридных орбиталей должно быть равно общему числу орбиталей, вступивших в гибридизацию. В зависимости от того, какие орбитали взаимодействуют между собой, рассматривают несколько типов гибридизации.

\_

<sup>35</sup> Лайнус Карл Полинг (28.02.1901 – 19.08.1994) – американский химик и физик. Научные работы Полинга посвящены главным образом изучению строения молекул и природы химической связи методами квантовой механики. Первые исследования относились к кристаллографии. Полинг разработал (вместе с Дж. Слэтером) метод валентных связей, создал теорию резонанса, выдвинул идею гибридизации электронных орбиталей, разработал шкалу электроотрицательностей. Позднее Полинг занимался биохимией, в частности, структурным анализом белковых молекул и ДНК. Полинг также являлся известным борцом за мир и против ядерного оружия. Лауреат Нобелевской премии по химии (1954 г.) и Нобелевской премии мира (1962 г.).



**Рис. 13.** Пространственное расположение электронных облаков для различных типов гибридизации

sp-гибридизация. По энергии и форме выравниваются s-орбиталь и одна p-орбиталь, и в результате образуются две орбитали нового типа, которые называются sp-гибридными. Электронные облака, соответствующие этим орбиталям, имеют форму, показанную на рисунке, оси их лежат на одной прямой, образуя угол  $180^\circ$ . В образовании связей в молекуле  $BeH_2$  принимают участие sp-гибридные орбитали атома бериллия, и молекула имеет линейное строение.

 $sp^2$ -гибридизация. Во взаимодействие вступают s- и две p-орбитали, в результате чего образуются три орбитали нового типа, которые называются  $sp^2$ -гибридными (см. рис. 13). Оси электронных облаков этих орбиталей лежат в одной плоскости, и углы между ними равны  $120^\circ$ . Например, атом бора в молекуле  $BF_3$  находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии, и эта молекула имеет форму правильного треугольника с атомом бора в центре.

 $sp^3$ -гибридизация. В этом случае исходными являются s- и три p-орбитали. В результате гибридизации образуются четыре новые орбитали —  $sp^3$ -гибридные (см. рис. 13). Оси электронных облаков направлены от центра к вершинам тетраэдра, углы между осями равны  $109^{\circ}28'$ . СН<sub>4</sub> — молекула метана, где реализуется этот тип гибридизации, имеет тетраэдрическое расположение атомов водорода.

В молекуле аммиака ( $NH_3$ ) атом азота тоже находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии, три пары электронов являются общими с атомами водорода и участвуют в образовании связей, а одна электронная пара (**неподелённая электронная пара**) принадлежит только атому азота. Для предсказания геометрии молекулы аммиака атом азота следует поместить в центр тетраэдра, атомы водорода — в три вершины, а неподелённую электронную пару — в четвертую вершину. Естественно, положение этой электронной пары экспериментальными методами зафиксировать невозможно, находят лишь положения атомов водорода и азота. Все это приводит к тому, что молекула аммиака имеет пирамидальную форму (азот в вершине тригональной пирамиды, атомы водорода — в основании).

Аналогично можно рассмотреть строение молекулы воды. В ней две неподелённые электронные пары кислорода занимают две вершины тетраэдра, а две другие заняты атомами водорода, что приводит к угловой форме молекулы воды. Описывать геометрию молекулы НF с этих позиций не имеет смысла, т. к. ясно, что она будет линейна, поскольку через две точки можно провести одну прямую линию.

Неподелённая электронная пара образует более размытое электронное облако, чем связывающая (обобществленная, общая), поэтому она занимает больший объём, приводя к уменьшению валентных углов в аммиаке и воде по сравнению с тетраэдрическими.

Валентные электроны могут располагаться не только на s- и p-, но и на d-орбиталях. Последние также могут принимать участие в образовании гибридных орбиталей. В случае гибридизации  $sp^3d^2$  электронные облака направлены к углам октаэдра, а в случае  $sp^3d$  образуют тригональную бипирамиду.

В образовании гибридных орбиталей могут принимать участие d-орбитали предвнешнего энергетического уровня, образуя  $d^2sp^3$ -гибридные орбитали. В зависимости от того, какие d-орбитали участвуют в этом процессе, образующиеся комплексы называют внешнеорбитальными  $(sp^3d^2)$  или внутриорбитальными  $(d^2sp^3)$ .

Предположение об образовании гибридных орбиталей было большим достижением теории валентных связей, но не описывало все возможные пространственные конфигурации молекул, встречающиеся в природе.

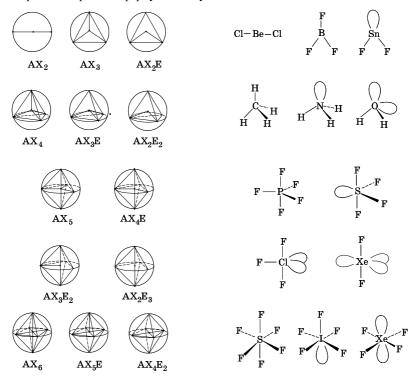
Более общую теорию пространственного строения молекул предложил Р. Гиллеспи<sup>36</sup>, исходя из чисто электростатических представлений. Она базировалась на большом экспериментальном материале, обобщенном Сидвиком и Пауэллом. Теория Гиллеспи применима для предсказания геометрии только изолированных молекул или ионов. Основные положения теории Гиллеспи заключаются в следующем:

- 1. Геометрия молекулы или иона определяется исключительно числом электронных пар на валентной оболочке центрального атома.
- 2. Электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга. Т. е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались. Геометрические многогранники, реализующиеся при этом, подчиняются формуле Декарта-Эйлера: «число вершин + число граней число ребер = 2».

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> Рональд Джеймс Гиллеспи (род. 24.08.1924) — канадский физикохимик. Работы посвящены химии неводных растворов, химии фтора, ядерного магнитного резонанса, гамма-спектроскопии. В 1957 г. совместно с Р. Найхолмом впервые сформулировал основные положения теории, объясняющей и предсказывающей геометрические конфигурации молекул на основе принципа Паули и модели отталкивания электронных пар валентной оболочки атомов.

- 3. Область пространства, которую занимает несвязывающая (неподелённая) пара электронов, имеет большие размеры, чем та область, которая занята связывающей электронной парой.
- 4. Размер области пространства, занятой связывающей парой электронов, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда и с уменьшением электроотрицательности центрального атома.
- 5. Две электронные пары двойной связи занимают большую область пространства, чем одна электронная пара простой связи.

Обозначения, использованные для описания геометрической конфигурации молекул:  $\mathbf{A}$  – многовалентный атом;  $\mathbf{X}$  – атомы, связанные с атомом  $\mathbf{A}$ ;  $\mathbf{n}$  – число атомов  $\mathbf{X}$ ;  $\mathbf{E}$  – неподелённая пара электронов;  $\mathbf{m}$  – количество неподёленных электронных пар. Тогда формула молекулы по Гиллеспи записывается так:  $\mathbf{A}\mathbf{X}_{n}\mathbf{E}_{m}$ .



**Рис. 14.** Зависимость геометрии молекул от расположения атомов и электронных пар на поверхности валентной сферы

Геометрия молекулы зависит от суммы  $\mathbf{n} + \mathbf{m}$ . Число  $\mathbf{n}$ , определяющее количество атомов X, непосредственно присоединенных к атому A, равно его координационному числу. Каждая электронная пара принимается за точечный заряд. Центральный атом A помещается в центр сферы некоторого радиуса,

который для однотипных присоединенных атомов X равен длине связи A—X. Эта сфера называется валентной. На поверхности валентной сферы располагаются точечные электронные пары. Применяя правило максимального удаления электронных пар на валентной сфере друг от друга, можно вывести геометрию простейших молекул и ионов, постепенно увеличивая сумму связывающих и неподелённых пар (рис. 14).

Молекулу АХ рассматривать не имеет смысла, так как она всегда линейна, сколько бы атом A ни имел неподелённых электронных пар.

Молекула  $AX_2$  также всегда линейна, так как максимальное отталкивание двух электронных пар располагает их на концах диаметра валентной сферы.

Три связывающие электронные пары, максимально удаленные друг от друга, образуют правильный треугольник (молекулы  $AX_3$ ). В этом случае угол X–A–X равен  $120^\circ$ . Такое строение имеют молекулы  $BF_3$ ,  $AIF_3$ . Если одну из связывающих электронных пар заменить неподелённой парой электронов, молекула будет описываться формулой  $AX_2E$  и иметь угловое строение, причем, согласно третьему положению теории Гиллеспи, угол X–A–X станет меньше  $120^\circ$ . Примером такой геометрии может служить молекула  $SnF_2$ .

Четыре связывающие пары электронов образуют тетраэдр. По Гиллеспи это тип  $AX_4$ . Угол X–A–X составит  $109^\circ 28'$ . Представителями этого типа являются молекулы  $CH_4$ ,  $SnF_4$ , ион  $BeF_4^{2-}$ . Последовательно уменьшая число связывающих пар электронов и увеличивая число неподелённых электронных пар, для молекул типа  $AX_3E$  приходим к их тригональному пирамидальному строению, а для молекул типа  $AX_2E_2$  – к угловому. Это, согласно третьему положению теории Гиллеспи, приводит к уменьшению валентного угла. Примером молекулы типа  $AX_3E$  является молекула аммиака  $NH_3$  (валентный угол  $107^\circ$ ), а типа  $AX_2E_2$  – молекула воды  $H_2O$  ( $104.5^\circ$ ).

Координационное число пять реализуется в молекулах типа  $AX_5$  ( $sp^3d$ -гибридизация). Примерами подобных молекул являются пентафторид и пентахлорид фосфора (PF<sub>5</sub>, PCI<sub>5</sub>). Пять атомов галогенов в пространстве занимают вершины тригональной бипирамиды. Три атома располагаются в экваториальной плоскости, образуя равносторонний треугольник вокруг центрального атома P, а два — соответственно над и под этой плоскостью. Расстояние A-X от центра молекулы до одной из вершин пирамиды, называемое аксиальным, больше аналогичного экваториального. Валентный угол между связями, лежащими в экваториальной плоскости, равен  $120^\circ$ , а в аксиальной —  $180^\circ$ .

При выводе геометрической формы молекул, являющихся производными от тригональной бипирамиды, для неподелённых электронных пар возникают две альтернативные возможности расположения. При аксиальном расположении она испытывает отталкивание от трёх близлежащих атомов, а в экваториальной – от двух. Поэтому первые неподелённые пары электронов всегда занимают экваториальное положение как энергетически наиболее выгодное. Примером может служить молекула тетрафторида серы  $SF_4$ , которая имеет форму качелей (или  $duc \phi e hou da$ ). В молекулах типа  $AX_3E_2$ , таких, как  $CIF_3$  или  $ICI_3$ , вторая неподелённая электронная пара располагается также в экваториальной плоскости. Поэтому все четыре атома находятся в одной плоскости, и молекула напоминает по форме букву T. За счёт того, что неподелённая пара электронов занимает область пространства большего

размера, происходит искажение соответствующих валентных углов в сторону их уменьшения. Третья неподелённая пара электронов, также занимая положение в экваториальной плоскости, преобразует T-образную молекулу в линейную. Представителем молекул типа  $AX_2E_3$  является молекула  $XeF_2$ .

Наиболее выгодное размещение шести атомов X вокруг центрального атома A- октаэдрическое  $(sp^3d^2)$  или  $d^2sp^3$ -гибридизация). Молекулы типа  $AX_6$ , например,  $SF_6$  (или ион  $PF_6$ ), имеют форму октаэдра. Первая неподелённая пара электронов занимает любую из вершин октаэдра, превращая его в квадратную пирамиду. Примером молекулы типа  $AX_5E$  может служить  $IF_5$ . Для второй электронной пары имеются две возможности расположения: по соседству с первой (*щис*-положение) и напротив нее (*транс*-положение). Максимальное отталкивание заставляет принять транс-ориентацию двух электронных пар. Вследствие этого молекулы типа  $AX_4E_2$  имеют форму квадрата, например,  $X_5E_4$ . Увеличивая дальше число неподелённых пар, для молекул типа  $AX_3E_3$  и  $AX_2E_4$  легко прийти к выводу соответственно о T-образном и линейном их строении.

**Таблица 15** Строение молекул по теории Гиллеспи

Число эл. пар	Координация	n	m	Тип молекул	Форма молекул	Примеры
2	Линейная	2	0	$AX_2$	Линейная	BeH <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub>
		4	0	AX4	Тетраэдр	CH <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub>
4	Тетраэдр	3	3     AX3E   1		Тригональная пирамида	NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub>
		2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Угловая	H <sub>2</sub> O, SCl <sub>2</sub>
		5	0	AX5	Тригональная бипирамида	PCl5, AsF5
5	Тригональная	4	1	AX <sub>4</sub> E	Дисфеноид	SF <sub>4</sub>
	бипирамида	3	2	$AX_3E_2$	Т-образная	ClF <sub>3</sub>
		2	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Линейная	XeF <sub>2</sub>
		6	0	AX <sub>6</sub>	Октаэдр	SF <sub>6</sub>
6	Октаэдр	5	1	AX5E	Квадратная пирамида	BrF5
		4	2	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Квадрат	XeF <sub>4</sub>

Аналогичным образом, исходя из теории максимального отталкивания электронных пар, можно предсказать строение молекул с числом электронных пар более пести.

Метод валентных связей и теория максимального отталкивания электронных пар обладают предсказательной силой лишь в обосновании геометрии молекул. Объяснить же многие другие экспериментальные факты этот метод не может. Он несостоятелен при описании электронодефицитных молекул, таких как бороводороды, молекул с нечетным числом электронов. Он также испытывает

большие трудности при объяснении цвета соединений и предсказании их магнитных свойств, в частности, парамагнетизма молекулы кислорода, которая с точки зрения метода валентных связей должна быть диамагнитной.

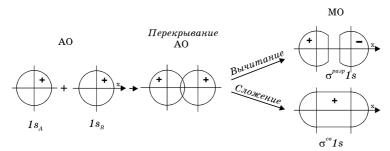
### 3.3. Метод молекулярных орбиталей

Большей предсказательной силой обладает метод молекулярных орбиталей (МО). В нем молекула рассматривается как единая система ядер и электронов. Последние находятся в общем поле всех ядер атомов, образующих молекулу. Таким образом, метод МО рассматривает химическую связь как многоцентровую и многоэлектронную. В этом случае для приближённого решения уравнения Шрёдингера волновая функция, соответствующая молекулярной орбитали, задается как линейная комбинация атомных орбиталей, т. е. как сумма и разность атомных волновых функций с коэффициентами, указывающими на долю их вклада в образование молекулярной орбитали:

$$\Psi_{+} = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2;$$
  
 $\Psi_{-} = c_3 \Psi_1 - c_4 \Psi_2.$ 

Данный метод получил название **линейной комбинации атомных орбиталей** (МО ЛКАО).

В методе МО ЛКАО для образования устойчивой молекулярной орбитали необходимо, чтобы энергии атомных орбиталей были близки друг к другу. Кроме того, нужно, чтобы их симметрия не сильно отличалась. При выполнении этих двух требований коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  близки по своим значениям, а это, в свою очередь, обеспечивает максимальное перекрывание электронных облаков. При сложении атомных орбиталей образуется молекулярная орбиталь, энергия которой понижается относительно энергий атомных орбиталей. Такая молекулярная орбиталь называется **связывающей**. Волновая функция, соответствующая связывающей орбитали, получается в результате сложения волновых функций с одинаковым знаком. Электронная плотность при этом концентрируется между ядрами, и волновая функция принимает положительное значение.



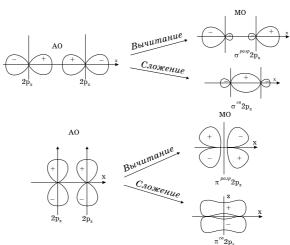
**Рис. 15.** Схема образования электронных облаков связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей

При вычитании атомных орбиталей энергия молекулярной орбитали повышается. Эта орбиталь называется **разрыхляющей.** Электронная плотность в

этом случае располагается преимущественно за ядрами, а между ними имеются точки, в которых она равна нулю. Волновая функция в двух образовавшихся электронных облаках имеет противоположные знаки, что хорошо видно из схемы образования связывающей и разрыхляющей орбиталей, приведенной на рис. 15.

Если атомная орбиталь одного из атомов вследствие большой разницы в энергии или симметрии не может взаимодействовать с атомной орбиталью другого атома, она переходит в энергетическую схему молекулярных орбиталей молекулы с энергией, соответствующей ей в атоме. Орбиталь этого типа называется несвязывающей.

Классификация орбиталей на  $\sigma$  или  $\pi$  производится в соответствии с симметрией их электронных облаков, аналогично  $\sigma$ - и  $\pi$ -связям в методе валентных связей. Электронное облако  $\sigma$ -орбитали имеет такую симметрию, при которой его поворот вокруг оси, соединяющей ядра, на  $180^\circ$  приводит к электронному облаку, по форме неотличимому от первоначального. Знак волновой функции при этом не меняется. В случае же  $\pi$ -электронного облака при повороте его на  $180^\circ$  знак волновой функции меняется на противоположный. Отсюда следует, что s-электроны атомов при взаимодействии между собой могут образовывать только  $\sigma$ -орбитали, а три p-орбитали атома — одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -орбитали, причем  $\sigma$ -орбиталь возникает при взаимодействии  $p_X$ -атомных орбиталей, а  $\pi$ -орбиталь — при взаимодействии  $p_Y$  и  $p_Z$  (рис. 16). Электронные облака  $\pi$ -орбиталей повернуты относительно межъядерной оси на  $90^\circ$ . Здесь наблюдается полная аналогия с методом валентных связей.



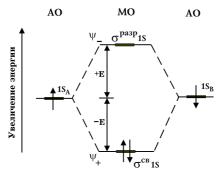
**Рис. 16.** Схема образования электронных облаков связывающих и разрыхляющих орбиталей для 2p-атомных орбиталей

Для того чтобы отличать связывающие и разрыхляющие орбитали друг от друга, а также их происхождение, принята следующая система обозначений. Связывающая орбиталь обозначается сокращением «св», располагающимся

справа вверху после греческой буквы, обозначающей орбиталь, а разрыхляющая—соответственно «разр». Принято еще одно обозначение: звёздочкой помечаются разрыхляющие орбитали, а без звёздочки— связывающие. После обозначения молекулярной орбитали пишется обозначение атомной орбитали, которой молекулярная обязана своим происхождением, например,  $\pi^{\text{разр}}2p_y$ . Это означает, что разрыхляющая молекулярная орбиталь  $\pi$ -типа образовалась при взаимодействии  $2p_y$ -атомных орбиталей (см. рис. 16):

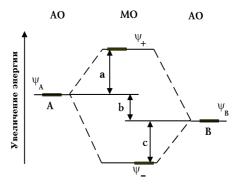
При рассмотрении электронного строения молекулы с точки зрения метода молекулярных орбиталей (МО) нужно руководствоваться следующими правилами:

- 1. Электроны в молекуле, как и в атоме, занимают соответствующие орбитали, которые характеризуются своим набором квантовых чисел;
- 2. Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, участвующих в их образовании;
- 3. Распределение электронов по молекулярным орбиталям, также как и в атоме, подчиняется принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда;
- 4. Для молекул, образованных атомами одного химического элемента (гомоядерных), выигрыш в энергии за счет образования связывающей орбитали почти полностью компенсируется повышением энергии разрыхляющей орбитали (рис. 17).



**Рис. 17.** Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гомоядерных молекул (на примере молекулы водорода)

- 5. В гетероядерных (разноэлементных) молекулах связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям более электроотрицательного атома (В), а разрыхляющие ближе к орбитали менее электроотрицательного атома (А). Разность в энергиях исходных атомных орбиталей (b) является мерой полярности (или ионности) связи. Разность в энергиях между связывающей орбиталью и атомной орбиталью более электроотрицательного атома (с) определяет ковалентность связи (рис. 18).
- 6. Кратность химической связи равна половине разности числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях, и числа электронов на разрыхляющих.



**Рис. 18.** Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гетероядерной молекулы

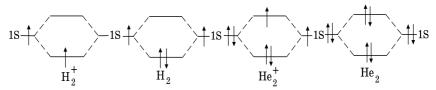
Для примера разберем энергетические диаграммы и электронное строение гетероядерных и гомоядерных молекул и ионов, образованных атомами элементов первого и второго периодов периодической системы.

#### Гомоядерные молекулы и ионы

У элементов первого периода валентной орбиталью является 1s-орбиталь. Эти две атомных орбитали образуют две  $\sigma$ -молекулярные орбитали — связывающую и разрыхляющую (рис. 19). Рассмотрим электронное строение молекулярного иона  $H_2^+$ . Он имеет один электрон, который будет занимать более энергетически выгодную s-связывающую орбиталь. В соответствии с правилом подсчета кратности связи, она равна 0,5. Дробное значение кратности связи объяснить в рамках метода валентных связей невозможно, т. к., согласно этой теории, кратность связи должна иметь целочисленные значения.

Так как в ионе имеется один неспаренный электрон,  $H_2^+$  обладает парамагнитными свойствами. Электронное строение этого иона запишется по аналогии с электронным строением атома так:  $\sigma^{cs} 1.s^1$ .

Появление второго электрона на  $\sigma$ -связывающей орбитали приведет к энергетической диаграмме, описывающей молекулу водорода, возрастанию кратности связи до единицы и диамагнитным свойствам. Возрастание кратности связи повлечет за собой и увеличение энергии диссоциации молекулы  $H_2$ , и более короткое межъядерное расстояние по сравнению с аналогичной величиной у молекулярного иона водорода. Электронное строение  $H_2$  можно записать так:  $\sigma^{cB}1s^2$ .



**Рис. 19.** Энергетические диаграммы частиц  $H_2^+$  и  $H_2$ 

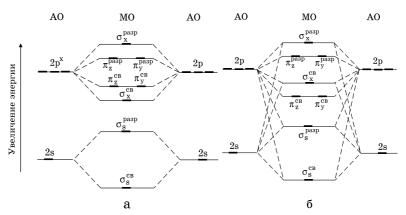
Двухатомная молекула  $He_2$  не существует, так как имеющиеся у двух атомов гелия четыре электрона располагаются поровну на связывающей и разрыхляющей орбиталях, что приводит к нулевой кратности связи. Но в то же время ион  $He_2$  устойчив, и кратность связи в нем равна 0,5. Так же, как и ион водорода, этот ион обладает парамагнитными свойствами.

У элементов второго периода появляются еще четыре атомных орбитали: 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ . Разница в энергиях 2s- и 2p-орбиталей при переходе от первого элемента периода к последнему увеличивается. В связи с этим обстоятельством электронное строение двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода будет описываться двумя энергетическими диаграммами, отличающимися порядком расположения на них  $\sigma^{cb}2p_x$  и  $\pi^{cb}2p_{y,z}$ . Когда различие в энергиях 2s- и 2p-орбиталей велико, они не взаимодействуют между собой с образованием молекулярных орбиталей. При относительной же энергетической близости 2s- и 2p-орбиталей, наблюдаемой в начале периода (до атома азота включительно), происходит их взаимодействие, и  $\pi^{cb}2p_y$ - и  $\pi^{cb}2p_z$ -орбитали оказываются энергетически более выгодными, чем  $\sigma^{cb}2p_x$ -орбиталь. Это объясняют тем, что электроны, находящиеся на  $\sigma^{pas}2s$ - и  $\sigma^{cb}2p_x$ -орбиталях, в этом случае взаимно отталкиваются. Так как участие 1s-электронов в образовании химической связи ничтожно, их можно не учитывать при электронном описании строения молекул, образованных элементами второго периода.

Представленные на рис. 20 энергетические диаграммы, подтвержденные спектроскопическими данными, показывают следующий порядок размещения молекулярных орбиталей с увеличением энергии от Li<sub>2</sub> до N<sub>2</sub> включительно:

$$\sigma^{\text{\tiny CB}}1s < \sigma^{\text{\tiny PB3P}}1s < \sigma^{\text{\tiny CB}}2s < \sigma^{\text{\tiny PB3P}}2s < \pi^{\text{\tiny CB}}2p_y = \pi^{\text{\tiny CB}}2p_z < \sigma^{\text{\tiny CB}}2p_x < \pi^{\text{\tiny PB3P}}2p_y < \pi^{\text{\tiny PB3P}}2p_z < \sigma^{\text{\tiny PB3P}}2p_x ,$$
 а от  $O_2$  и далее:

$$\sigma^{\text{\tiny CB}}1s < \sigma^{\text{\tiny Pa3P}}1s < \sigma^{\text{\tiny CB}}2s < \sigma^{\text{\tiny Pa3P}}2s < \sigma^{\text{\tiny CB}}2p_x < \pi^{\text{\tiny CB}}2p_y = \pi^{\text{\tiny CB}}2p_z < \pi^{\text{\tiny Pa3P}}2p_y < \pi^{\text{\tiny Pa3P}}2p_z < \sigma^{\text{\tiny Pa3P}}2p_z < \sigma^{\text{\tiny Pa3P}}2p_x < \pi^{\text{\tiny Pa3P}}2p_z < \sigma^{\text{\tiny Pa3P}}2p_z < \sigma^$$



**Рис. 20.** Энергетические диаграммы уровней двухатомных молекул при значительном и незначительном энергетическом различии атомных 2s- и 2p-орбиталей

Второй период открывают литий и бериллий, у которых внешний энергетический уровень содержит лишь s-электроны. Для этих элементов схема молекулярных орбиталей практически не будет отличаться от энергетических диаграмм молекул и ионов водорода и гелия. Разница лишь в том, что у последних она построена из 1s-орбиталей, а у  $Li_2$  и  $Be_2$  — из 2s-орбиталей. 1s-электроны лития и бериллия можно рассматривать как несвязывающие, т. е. принадлежащие отдельным атомам.

Здесь наблюдаются те же закономерности в изменении порядка связи, энергии диссоциации и магнитных свойств. Ион  ${\rm Li_2^+}$  имеет один неспаренный электрон, расположенный на  $\sigma^{\rm cb}2s$ -орбитали, поэтому данный ион парамагнитен. Появление второго электрона на этой орбитали приведет к увеличению энергии диссоциации молекулы  ${\rm Li_2}$  и возрастанию кратности связи с 0,5 до 1. Магнитные свойства приобретут диамагнитный характер. Третий s-электрон расположится на  $\sigma^{\rm pasp}$ -орбитали, что способствует уменьшению кратности связи до 0,5 и, как следствие этого, понижению энергии диссоциации. Такое электронное строение, наряду с  ${\rm Li_2^-}$ , имеет парамагнитный ион  ${\rm Be_2^+}$ . Молекула  ${\rm Be_2}$ , так же как и  ${\rm He_2}$ , не может существовать из-за нулевого порядка связи. У этих молекул число связывающих электронов равно числу разрыхляющих.

Дальнейшее заполнение молекулярных энергетических уровней для двухатомных гомоядерных молекул и некоторых ионов элементов второго периода показано на рис. 21.

Молекулярные орбитали	$\mathbf{B}_{2}$	$C_2$	$N_2^+$	$\mathbf{N}_2$		$O_2^+$	$O_2$	$\mathbf{F}_2$	$(Ne_2)$	
$\sigma_x^{pasp}$	_	_	_	_	$\sigma_x^{pasp}$	_	_	_	₩	
$\pi_y^{\mathrm{pasp}}$ , $\pi_z^{\mathrm{pasp}}$					$\pi_y^{pasp},~\pi_z^{pasp}$	<del>+</del> -	<del>^</del> +	##	##	
$\sigma_x^{c_B}$	_	_	<b></b>	#	$\pi_{y}^{\text{cb}}$ , $\pi_{z}^{\text{cb}}$	<del>++</del>	##	##	##	
$\pi_{\mathrm{y}}^{\mathrm{cb}}$ , $\pi_{\mathrm{z}}^{\mathrm{cb}}$	<b>+</b> +	##	<del>*</del> *	##	$\sigma_x^{c_B}$	#	#	#	#	
$\sigma_s^{\rm pasp}$	#	#	#	#	$\sigma_s^{\rm pasp}$	#	#	#	#	
$\sigma_{s}^{c_{B}}$	₩	#	#	#	$\sigma_{\rm s}^{\rm cb}$	#	#	#	#	
Порядок связи	1	2	2,5	3		2,5	2	1	0	
Межъядерное расстояние,А	1,59	1,31	1,12	1,10		1,12	1,21	1,42	_	
Энергия диссоциации,кдж/моль	288,4	627	828	940		629	494	151	_	

**Рис. 21.** Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов элементов второго периода периодической системы

Как видно из рисунка, по мере заполнения связывающих орбиталей энергия диссоциации молекул увеличивается, а с появлением электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшается. Ряд заканчивается нестабильной молекулой Ne<sub>2</sub>. Из рисунка также видно, что удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к повышению кратности связи и, как следствие, к увеличению энергии диссоциации и уменьшению межъядерного расстояния (сравните энергетические диаграммы следующих пар молекул и ионов: O<sub>2</sub>+, O<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>+, N<sub>2</sub>). Ионизация

молекулы, сопровождаемая удалением связывающего электрона, дает прямо противоположный эффект.

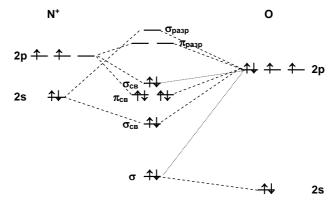
Стоит обратить внимание на частицы с одинаковой кратностью связи. Например, оба иона  $O_2^+$  и  $N_2^+$  имеют кратность 2 и одинаковое межъядерное расстояние, однако энергия диссоциации  $N_2^+$  выше соответствующей величины для  $O_2^+$ . Это связано с наличием электронов на разрыхляющих орбиталях  $O_2^+$ . Мы упоминали, что энергии связывающих и разрыхляющих орбиталей *почти* компенсируют друг друга, но это «почти» – в пользу разрыхляющих орбиталей. Иными словами, энергия разрыхляющих орбиталей отстоит от исходного уровня атомных орбиталей больше, чем энергия связывающих орбиталей.

### Гетероядерные молекулы

Из двухатомных гомоядерных молекул самой прочной является молекула азота, кратность связи в которой равна трём. Логично предположить, что у гетероядерных молекул и однозарядных ионов, имеющих одинаковое число электронов с  $N_2$  — четырнадцать, — кратность связи будет такой же. Такими молекулами являются CO, BF, BeNe и ионы  $CN^-$ ,  $NO^+$ ,  $CF^+$ ,  $BO^-$ . По аналогии с молекулой азота, они должны обладать высокими значениями энергий диссоциации. Такой вывод нетрудно сделать, распространяя схему молекулярных орбиталей гомоядерных молекул на гетероядерные. При этом надо учитывать, что s- и p-орбитали с увеличением заряда ядра понижают свою энергию, а расщепление между ними по энергии растёт. Вследствие этого появляются существенные отличия в образовании молекулярных орбиталей у некоторых гетероядерных молекул от гомоядерных. Проиллюстрируем это утверждение на примере изоэлектронных иона  $NO^+$  и молекулы CO.

Поскольку заряды ядер атомов азота и кислорода отличаются на единицу, их атомные орбитали несколько отличаются по энергии. 2s-орбиталь кислорода располагается значительно ниже 2s-орбитали азота, следствием чего является крайне слабое их взаимодействие, приводящее к образованию несвязывающей  $\sigma$ -орбитали, энергия которой практически не отличается от атомной 2s-орбитали кислорода. В то же время энергии 2p-орбиталей кислорода и 2s-орбитали азота близки. Эта близость приводит к образованию двух орбиталей:  $\sigma$ -связывающей и  $\sigma$ -разрыхляющей. 2p-орбитали кислорода при этом способны взаимодействовать как с 2s-, так и с 2p-орбиталями азота, что отражается на энергетической диаграмме (рис. 22).

Рассмотрим молекулу СО. Все орбитали атома кислорода по энергии расположены *существенно* ниже, чем соответствующие атомные орбитали атома углерода, так как заряд ядра кислорода на две единицы больше. Результатом этих энергетических различий будет отличие молекулярных орбиталей СО от молекулярных орбиталей иона NO<sup>+</sup> (рис. 23). Если верхняя занятая σ-орбиталь в ионе NO<sup>+</sup> обладает ярко выраженным связывающим характером, то в молекуле СО эта орбиталь является практически несвязывающей (слаборазрыхляющей по отношению к кислороду). Поэтому ион CO<sup>+</sup> имеет энергию диссоциации несколько большую, чем молекула СО.



**Рис. 22.** Энергетическая диаграмма для иона NO<sup>+</sup>

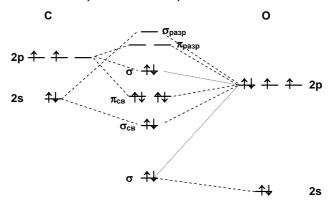


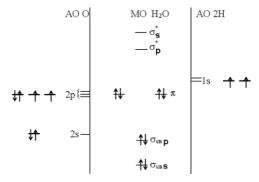
Рис. 23. Энергетическая диаграмма для молекулы СО

### Простейшие многоатомные молекулы

Рассмотрим молекулу воды (рис. 24). В связи со снижением энергии орбиталей при увеличении заряда ядра 1s-атомные орбитали водорода лежат примерно на том же уровне, что 2s и 2p-орбитали кислорода. Всего в образовании молекулы участвует 6 орбиталей (2 от двух атомов водорода и 4 от атома кислорода, т. к. вклад 1s-орбитали пренебрежимо мал, и она перейдет в итоговую энергетическую диаграмму как несвязывающая). Значит, и молекулярных орбиталей будет 6.

Связывающие орбитали в данной молекуле могут иметь только  $\sigma$ -тип, поскольку 1s-электронное облако атома водорода неспособно к  $\pi$ -перекрыванию. При взаимодействии 1s-орбитали одного водорода с 2s-орбиталью кислорода получатся связывающая и разрыхляющая орбитали  $\sigma_s$ , а при взаимодействии второго атома водорода с  $2p_x$ -орбиталью кислорода — связывающая и разрыхляющая орбитали  $\sigma_p$ . Оставшиеся два электронных облака кислорода:  $2p_y$ 

и  $2p_z$  — не могут перекрываться с электронными облаками атомов водорода. Соответствующие им орбитали перейдут в итоговую энергетическую диаграмму с практически неизменной энергией, т. е. образуют несвязывающие молекулярные орбитали (на рис. 24 обозначены как  $\pi$ ).



**Рис. 24.** Энергетическая диаграмма для молекулы  $H_2O$ 

Две несвязывающие  $\pi$ -орбитали отвечают неподелённым парам в трактовке метода валентных связей. Кратность связи для многоатомных молекул не определяется, т. к. в методе молекулярных орбиталей молекула рассматривается как система ядер и электронов, в которой не выделяются связи между отдельными атомами.

Принцип построения энергетической диаграммы молекулы  $BeH_2$  (рис. 25) аналогичен, но две несвязывающие  $\pi$ -орбитали в ней свободны, и на них могут размещаться электронные пары лигандов (например, как в комплексном ионе  $[BeH_4]^-$ ).

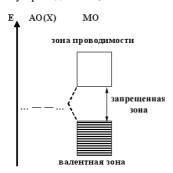
Рис. 25. Энергетическая диаграмма для молекулы ВеН2

#### Металлическая связь

В отличие от соединений с ионными, атомными и молекулярными кристаллическими решётками, металлы характеризуются высокой электропроводностью и теплопроводностью. Высокая электропроводность указывает на то, что электроны могут свободно передвигаться во всем объёме металла. Иными словами, металл можно рассматривать как кристалл, в узлах решётки которого расположены атомы, связанные

электронами, находящимися в общем пользовании, т. е. в металлах имеет место сильно делокализованная ковалентная связь.

Более общий подход к представлению о ионных, атомных и металлических кристаллах можно получить, применяя к ним метод молекулярных орбиталей. Предположим, что твёрдое тело представляет из себя единую молекулу, образованную большим числом атомов. Внешние орбитали этих атомов при взаимодействии образуют связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Энергетическую зону, образованную связывающими молекулярными орбиталии, называют валентной зоной. Зона, объединяющая разрыхляющие орбитали, называется зоной проводимости. Энергетические различия электронов в пределах зоны малы, и изменение их энергии в зоне можно представить, как непрерывную полосу энергии (рис. 26). Между зоной проводимости и валентной зоной отсутствуют какие-либо уровни энергий. Поэтому там электроны находиться не могут. Энергетическая «щель», разделяющая валентную зону и зону проводимости, носит название запрещённой зоны.



**Рис. 26.** Энергетические зоны в кристалле, образованные молекулярными орбиталями

Электропроводность в твёрдом теле обеспечивается преодолением электронами запрещённой зоны, т. е. протекание электрического тока обеспечивается переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. В зависимости от ширины запрещённой зоны все твёрдые тела можно разделить на три класса: диэлектрики (изоляторы), полупроводники и проводники (металлы). Для диэлектриков ширина запрещённой зоны составляет более 3 электронвольт, для полупроводников она лежит в пределах от 0,1 до 3 эВ. В металлах вследствие перекрывания валентной зоны и зоны проводимости запрещённая отсутствует.

## После изучения §§ 3.1 – 3.3 вы должны знать, что

- химическая связь образуется за счёт электростатических взаимодействий; ее виды различаются:
  - по симметрии ( $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -);
- по характеру распределения электронной плотности между атомами (ионная, ковалентная полярная, ковалентная неполярная);
  - по механизму образования (обменный, донорно-акцепторный);
- от вида химической связи в веществе зависит строение его кристаллической решётки (ионная, атомная, молекулярная) и его свойства;
- химическую связь можно описать с точки зрения разных методов:

- метод валентных связей описывает каждую связь как двухэлектронную и двухцентровую; геометрическое строение молекул предсказывается на основании теории отталкивания валентных электронных пар;
- метод молекулярных орбиталей описывает каждую связь как многоэлектронную и многоцентровую и позволяет предсказать энергии диссоциации молекул, магнитные свойства, цвет и другие свойства веществ.

## Задачи с разбором

**1.** Расположите перечисленные вещества по типу связи от наиболее ионной (слева) до наименее полярной ковалентной (справа): 1) HBr; 2) NaCl; 3) CsI; 4)  $BrCl_3$ 

Ионная связь образуется между наиболее типичными металлами и неметаллами (атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности). Если рассматривать только главные подгруппы периодической таблицы, исключая инертные газы, то наибольшими неметаллическими свойствами обладают элементы правого верхнего угла таблицы Менделеева, а наибольшими металлическими свойствами – левого нижнего.

Из предложенного ряда соединения металла с неметаллом – NaCl и CsI. Цезий – более типичный металл, чем натрий, но хлор – более типичный неметалл, чем иод. Поэтому можно предположить, что степень ионности связи в этих соединениях примерно одинакова. Для более точного ответа необходимо привлечь численные значения электроотрицательности.

Соединения неметаллов с неметаллами имеют ковалентную связь. Бром и хлор находятся в одной группе периодической таблицы, а значит, отличаются по электроотрицательности друг от друга меньше, чем от водорода. Поэтому связь в HBr более полярна, чем в  $BrCl_3$ .

Ответ: 2≈3, 1, 4.

**2.** Сколько электронов находится условно на внешнем уровне атома фосфора в молекуле *PH*<sub>3</sub>?

Число электронов на внешнем уровне свободного атома элемента главной подгруппы периодической таблицы равно номеру группы. Но здесь нам следует рассматривать не просто атом фосфора, а фосфор в молекуле фосфина, т. е. после образования трёх ковалентных связей с водородами.

Почему вообще образуются ковалентные связи? Атому фосфора не хватает трёх электронов до устойчивой конфигурации инертного газа, атому водорода — одного электрона. Связь образуется по обменному механизму за счет 3p-электрона фосфора и 1s-электрона водорода. Эта электронная пара теперь входит в электронную оболочку как фосфора, так и водорода. То есть, образуя связь, атом Н приобретает электронную

конфигурацию Не (2 электрона), а атом Р после присоединения трёх атомов Н получает от них три дополнительных электрона и приобретает электронную конфигурацию Ar (8 электронов).

Почему в формулировке вопроса присутствует слово «условно»? Потому что он задается в рамках определенной теории – теории валентных связей, а любая теория описывает реальность не абсолютно исчерпывающе. На самом деле молекулу не совсем корректно считать конструкцией из атомов, у каждого из которых свои электроны. Молекула – это единая система электронов и ядер. Это учитывает более сложная теория молекулярных орбиталей.

Ответ: 8 электронов.

**3.** Какие частицы находятся в узлах кристаллической решётки кремния? Почему?

Кремний – простое вещество, неметалл, а значит, его атомы образуют друг с другом ковалентные связи. У него на внешнем уровне 4 электрона, поэтому компактную молекулу  $Si_2$  он в кристалле образовывать не будет, так как образование 4 связей между двумя атомами геометрически невозможно. Следовательно, в узлах решётки находятся не молекулы, а атомы, связанные друг с другом прочными ковалентными связями. Такой кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу  $Si_{\infty}$ .

Ответ: из атомов.

**4.** Какое вещество имеет минимальную температуру кипения? 1) NH<sub>3</sub>; 2) PH<sub>3</sub>; 3) AsH<sub>3</sub>; 4) SbH<sub>3</sub>.

В общем случае, чем компактнее молекула члена гомологического ряда, тем слабее дисперсионные взаимодействия, и тем ниже температуры плавления и кипения. Но в рядах водородных соединений F, O или N существует аномалия из-за образования водородных связей между молекулами. При плавлении и кипении тратится лишняя энергия для разрыва этих дополнительных связей, и температуры плавления и кипения оказываются завышены. Поэтому минимальную температуру кипения в данном случае имеет PH<sub>3</sub>.

Ответ: 2.

**5.** Приведите пример неполярной молекулы, имеющей полярную ковалентную связь.

Полярность объясняется асимметрией электронной плотности. Поэтому молекула, состоящая из атомов, связанных полярными ковалентными и даже почти ионными связями, может в целом оказаться неполярной, если атомы будут симметрично расположены в ней, т. е. центры положительных и отрицательных зарядов будут совпадать.

В качестве ответа можно предложить метан  $CH_4$  (атом C в центре тетраэдра из атомов H),  $BF_3$  (атом B в центре равностороннего треугольника из атомов F),  $CO_2$  (линейная молекула O=C=O).

При решении задач такого типа часто допускаются ошибки, связанные с тем, что графическая формула (отражающая порядок соединения атомов) принимается за отражение геометрии молекулы. Рассмотрим в качестве примера молекулу воды: Н-О-Н. Необходимо учитывать, что, кроме двух связей с атомами Н, у атома О есть еще 2 неподелённые электронные пары. Все четыре электронные пары, как связывающие, так и несвязывающие, взаимно отталкиваются, образуя фигуру, близкую к тетраэдру с атомом кислорода в центре. Поэтому молекула воды имеет угловое строение.

**6.** Приведите пример соединения, в котором одновременно присутствуют почти чисто ионные и почти чисто ковалентные связи.

С чем связана оговорка в условии — «почти чисто»? Дело в том, что нет четкой границы между ионной и ковалентной полярной связью. Ионную связь можно рассматривать как крайний случай полярной связи: общая электронная пара настолько сильно смещается к более электроотрицательному атому, что может считаться принадлежащей ему полностью. Однако при таком рассмотрении ионная связь становится математической абстракцией, потому что даже в соединениях самых типичных металлов с самыми типичными неметаллами (как, например, CsF) эффективный положительный заряд на атоме цезия (и, соответственно, модуль отрицательного заряда на атоме фтора) меньше единицы.

Мы условно считаем, что ионная связь образуется между атомами, резко отличающимися по электроотрицательности, т. е. типичными металлами и типичными неметаллами, а атомы, близкие по электроотрицательности (два неметалла), образуют ковалентную связь.

Значит, если в веществе присутствуют связи металл – неметалл и неметалл – другой неметалл, оно удовлетворяет условию. Это, например, соли кислородсодержащих кислот:  $Na_2SO_4$ ,  $CaCO_3$  и т. п.

Ион аммония  $NH_4^+$  очень похож на катионы натрия и калия, несмотря на то что состоит из атомов неметаллов. Связь между атомами N и H ковалентная, а связь между ионом аммония и любым анионом — ионная. То же самое можно сказать про ионы алкиламмония, например, диметиламмоний  $(CH_3)_2NH_2^+$ , этиламмоний  $C_2H_5NH_3^+$  и др. Таким образом, соли аммония или алкиламмония также удовлетворяют условию.

7. Определите валентность и степень окисления азота в  $NH_4Cl$ ; кислорода в  $O_2$ .

**Валентность** – это число связей, образуемое атомом. **Степень окисления** – формальная величина: это условный заряд, приобретаемый

атомом при условии, что все связи между неодинаковыми атомами – ионные). В отличие от валентности, степень окисления может быть отрицательной или дробной.

Хлорид аммония — ионное соединение, состоящее из ионов  $\mathrm{NH_4^+}$  и  $\mathrm{Cl^-}$ . Сразу ясно, что степень окисления хлора -1. Валентность для ионных соединений не имеет смысла, поскольку ионная связь ненасыщаема: каждый катион в кристаллической решетке притягивает все близлежащие анионы, а любой анион связан со всеми близлежащими катионами. Но внутри иона аммония связи ковалентные. Азот связан с 4 атомами водорода, следовательно, его валентность  $\mathrm{IV}$ . Степень окисления водорода +1, так как водород одновалентен и азот электроотрицательнее водорода.

Как определить степень окисления азота? При образовании иона аммония к аммиаку присоединяется  $H^+$ , не вносящий в связь своих электронов. Значит, смещение электронов от водорода к азоту происходит только по трем связям, и степень окисления будет -3.

Можно использовать и другой способ. Заряд иона аммония +1, значит, сумма степеней окисления составляющих его атомов должна быть +1:

$$cm.o\kappa.(N) + 4 \cdot cm.o\kappa.(H) = +1.$$

Подставляем значение степени окисления водорода:

$$cm.o\kappa.(N) + 4\cdot(+1) = +1,$$
  
 $cm.o\kappa.(N) = +1 - 4 = -3.$ 

Атомы О в молекуле кислорода связаны двойной связью, значит, валентность кислорода равна II. А степень окисления атомов в простом веществе нулевая, т. к. ни полярных, ни ионных связей в нем нет, и электроны никуда не смещаются.

*Ответ*:  $cm.o\kappa.(N) = -3$ , валентность<sup>37</sup> (N) = IV;  $cm.o\kappa.(O) = 0$ , валентность (O) = II.

**8.** Какая молекула может иметь атом с  $sp^3d$ -гибридизацией? 1)  $NO_2$ ; 2)  $PCl_5$ ; 3)  $HClO_4$ ; 4)  $H_3BO_3$ .

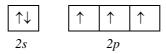
Для ответа на этот вопрос даже не нужно знать, что такое гибридизация. Здесь важно то, что d-подуровень, участвующий в  $sp^3d$ -гибридизации, появляется лишь на 3-м электронном уровне (у элементов III периода). Поэтому атомы, принадлежащие периодам с номером III и выше, могут иметь такую гибридизацию. В данном случае это фосфор в соединении 2.

Ответ: 2.

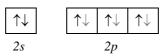
79

<sup>37</sup> Если точнее, ковалентность.

9. Определите гибридизацию атома азота в аммиаке. Рассмотрим внешний электронный уровень атома азота:



При образовании 3 связей с атомами водорода в  $NH_3$  образуются три общих (связывающих) электронных пары. Также у азота есть неподелённая электронная пара. Итак, всего на внешнем уровне атома азота в молекуле аммиака условно находится 4 электронных пары:



Они будут отталкиваться друг от друга, деформируясь при этом и изменяя свою энергию. Поскольку в процессе участвуют одна электронная пара s-орбитали и три электронных пары p-орбиталей, то гибридизация атома азота  $sp^3$ .

 $Oтвет: sp^3$ .

**10.** Определите геометрию молекулы аммиака на основании теории Гиллеспи.

Найдем общее число валентных электронов:  $5e(N) + 3 \cdot 1e(H) = 8e$ , что составляет 4 электронных пары. Число связывающих электронных пар — три (атом азота связан с тремя атомами водорода). Число несвязывающих (неподелённых) электронных пар: 4 - 3 = 1. Следовательно, тип молекулы  $AB_3E$ . Электронные пары расположены по тетраэдру вокруг атома азота.

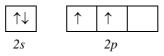
Но геометрия молекулы — не тетраэдр, поскольку она определяется взаимным расположением атомов, а не электронных пар. Одна из электронных пар не связывает атомы, соответствующий угол тетраэдра оказывается пустым. Таким образом, молекула представляет собой тригональную пирамиду с основанием из атомов Н и с атомом N в вершине.

Ответ: тригональная пирамида.

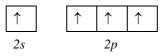
 $11^*$ . Угол H–N–H в молекуле аммиака (см. задачи 9, 10) должен превышать тетраэдрический (109°28'), быть больше него или равным ему? Почему?

Валентный угол в молекуле аммиака меньше тетраэдрического, поскольку, согласно теории Гиллеспи, неподелённая электронная пара отталкивает связывающие электронные пары сильнее (занимает больший объем пространства). Угол между неподелённой и связывающей электронными парами в результате будет немного больше тетраэдрического, а валентный угол становится меньше.

**12.** Определите гибридизацию атома углерода в формальдегиде. Рассмотрим внешний электронный уровень атома углерода:

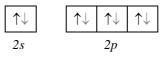


Согласно такой электронной конфигурации, за счет неспаренных электронов углерод может образовать лишь две ковалентных связи. Для образования четырех связей один из электронов 2s-подуровня возбуждается и переходит на 2p-подуровень:



На возбуждение затрачивается энергия, однако выделение энергии в результате образования двух дополнительных химических связей с лихвой компенсирует эту затрату.

В молекуле формальдегида  $CH_2O$  атом C образует по одной связи с каждым атомом H и двойную связь с атомом O. В результате на внешнем уровне атома C условно находятся четыре связывающих электронных пары:



Двойная связь образуется за счет перекрывания по  $\sigma$ - и  $\pi$ -типу. Электронная пара  $\pi$ -связи не может участвовать в гибридизации (отталкивании и деформации). Таким образом, в гибридизации принимают участие одна s- и две p-орбитали. Поэтому гибридизация  $sp^2$ . Оставшаяся электронная пара на  $p_z$ -орбитали обеспечивает  $\pi$ -связь.

 $Oтвет: sp^2.$ 

 $13^*$ . Какой угол в молекуле формальдегида (см. задачу 11) больше: H-C-H или H-C-O? Почему?

Угол H–C–O больше, т. к. связь между углеродом и кислородом двойная, осуществляется двумя электронными парами, и, согласно теории Гиллеспи, отталкивание между нею и электронной парой простой  $\sigma$ -связи сильнее.

**14**\*. Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей имеется в молекуле  $CH_2O$ ?

В данной молекуле присутствует одна двойная связь между атомами С и О. Следовательно, в молекуле имеется одна π-связь. Связи между

атомами С и Н простые, это  $\sigma$ -связи. Кроме того, одна  $\sigma$ -связь входит в состав двойной. Итого, в молекуле 3  $\sigma$ -связи.

*Ответ*: одна  $\pi$ -, три  $\sigma$ -.

15. Представьте себе, что существует четырехатомная молекула, в которой каждый атом связан с тремя другими равными по длине связями. Какую форму имеет эта молекула?

Решение чисто геометрическое. Нужно найти объемную фигуру с четырьмя углами и одинаковыми по длине ребрами. Естественно, это тетраэдр.

Ответ: тетраэдр.

 $16^*$ . Какое из веществ может поглощать свет с наибольшей длиной волны (наименьшей энергией)? 1)  $Ag_2O$ ; 2)  $Ag_2S$ ; 3)  $Ag_2Se$ ; 4)  $Ag_2Te$ .

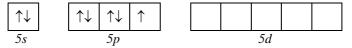
Чем больше электронная оболочка атома, тем меньше энергии (в частности, световой) требуется для электронного перехода. Катион во всех предложенных молекулах одинаков, а самый большой анион –  $Te^{2-}$ . Значит,  $Ag_2Te$  будет поглощать свет с минимальной энергией.

Ответ: 4.

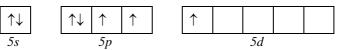
17\*. Определите гибридизацию атома иода в ICl<sub>3</sub>.

Строго говоря, теорию гибридизации **правомерно** использовать только для элементов 2-го периода. Для описания строения молекул, образованных другими элементами, можно применять более универсальную теорию отталкивания валентных электронных пар Гиллеспи. Однако часто понятие гибридизации из-за его удобства формально распространяют и на другие элементы.

Рассмотрим внешний электронный уровень атома иода:



Видно, что при такой электронной конфигурации иод способен образовать за счет неспаренного электрона только одну связь. Чтобы образовать три связи с атомами хлора, требуется возбуждение одного электрона на 5d-подуровень:



После образования трех ковалентных связей на внешнем электронном уровне иода находятся 2 неподелённых и 3 связывающих электронных пары, которые будут отталкиваться друг от друга:



Гибридизация  $sp^3d$ , поскольку в гибридизации участвуют одна s-, три p- и одна d-орбиталь.

 $Oтвет: sp^3d.$ 

**18\*.** Определите геометрию молекулы  $ICl_3$  на основании теории  $\Gamma$ иллеспи.

Найдем общее число валентных электронов:  $7e(I) + 3 \cdot 1e(CI) = 10e$ , что составляет 5 электронных пар. Число связывающих электронных пар — три (атом иода связан с тремя атомами хлора). Из них  $\sigma$ -связывающих — три. Число несвязывающих электронных пар: 5-3=2. Следовательно, тип молекулы  $AB_3E_2$ . Электронные пары направлены по углам тригональной бипирамиды вокруг атома иода.

Неподелённые электронные пары будут направлены по углам равностороннего треугольника, потому что они занимают больше пространства, чем связывающие пары, а в этом случае они более удалены от своих ближайших соседей. Таким образом, молекула имеет Т-образную форму с атомом иода на пересечении частей буквы «Т».

Ответ: Т-образная форма.

 $19^*$ . На основании энергетических диаграмм молекулярных орбиталей определите кратность связи в молекулах и ионах  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $H_2^-$ ,  $He_2$ . Какие из этих молекул и ионов обладают парамагнитными свойствами?

Кратность связи равна половине разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях:

Кратность = 
$$\frac{n_e(cB) - n_e(paзp)}{2}$$
.

 ${
m H_2^+}$ : единственный электрон на связывающей орбитали, кратность =  $(1-0)\,/\,2=0,5.$ 

 $H_2$ : 2 электрона на связывающей орбитали, кратность = (2-0)/2 = 1.

 ${
m H_2}^-$ : 2 электрона на связывающей и 1 на разрыхляющей орбитали, кратность = (2-1) / 2=0,5.

 ${
m He_2:}\ 2$  электрона на связывающей и 2 на разрыхляющей орбитали, кратность = (2-2) / 2=0.

Парамагнитными свойствами обладают те частицы, которые имеют неспаренные электроны на молекулярных орбиталях, то есть  $H_2^+$  и  $H_2^-$ .

### Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Расположите перечисленные вещества по типу связи от наиболее ионной (слева) до наименее полярной ковалентной (справа): 1) AlCl<sub>3</sub>, 2)  $I_2$ , 3) CBr<sub>4</sub>, 4) SrBr<sub>2</sub>, 5) ICl<sub>3</sub>, 6) RbF, 7) IBr.
- **2.** Какие частицы находятся в узлах кристаллической решётки: а) хлорида бария; б) хлорида углерода; в) хлора; г) магния?
- **3.** Почему все вещества, имеющие молекулярные кристалличекие решётки, обладают низкими температурами плавления и кипения?
- **4.** Расположите в порядке повышения температур кипения: 1) HF, 2) HI, 3) HBr, 4)  $H_2$ , 5)  $N_2$ .
- **5.** Расположите в порядке понижения температур плавления: 1) SiH<sub>4</sub>; 2) H<sub>2</sub>S; 3) MgH<sub>2</sub>; 4) H<sub>2</sub>; 5) HCl.
- **6.** Приведите пример многоатомной (много это **больше** двух) молекулы с ковалентной неполярной связью.
- **7.** Приведите пример молекулы с полярной ковалентной связью между одинаковыми атомами.
- **8.** Укажите валентности и степени окисления атомов в 1) CF<sub>4</sub>, 2) C<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, 3) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 4) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 5) H<sub>2</sub>S, 6) H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 7) SO<sub>2</sub>, 8) SO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.
- **9.** Определите гибридизацию центрального атома и геометрию частицы для: а)  $BCl_3$ ; б)  $COCl_2$ ; в)  $OF_2$ ; г)  $BeF_4^{2-}$ .
- **10.** В хлорсодержащих кислотах HClO, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> хлор образует соответственно 1, 3, 5 и 7 ковалентных связей.
- а) Нарисуйте электронные конфигурации атома хлора, позволяющие образовать необходимое число связей для всех 4 случаев.
- б) Установите для каждого случая гибридизацию атома хлора и геометрию молекулы.
  - в) Может ли фтор образовывать 1 связь? 3, 5, 7? Почему?
  - $11^*$ . Какое вещество имеет самую низкую температуру кипения?
- $12^*$ . Из чего состоит кристаллическая решётка: а) хлорида фосфора (III); б) хлорида фосфора (V); в) ромбической серы; г) неона?
- **13\*.** Какое из веществ может поглощать свет с наибольшей длиной волны (наименьшей энергией)? 1) CuI; 2) CuCl; 3) CuF; 4) CuBr.
- **14\*.** Какое из веществ может поглощать свет с наибольшей длиной волны (наименьшей энергией)? 1)  $CrO_3$ ; 2)  $K_2Cr_2O_7$ ; 3)  $K_2CrO_4$ ; 4)  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .
- **15\*.** Приведите пример молекулы простого вещества с ковалентной полярной связью.

- **16\*.** Приведите пример вещества с практически неполярной связью между различными атомами.
- **17\*.** Приведите пример соединения, не содержащего атомов металла, но имеющего ионную связь.
- **18\*.** Укажите валентности и степени окисления всех атомов в а)  $C_2H_5COOH$ , б)  $C_3H_8CHO$ , в)  $C_6H_5Cl$ , г) пикриновой кислоте, д) фруктозе.
- **19\*.** Установите гибридизацию центрального атома и геометрию частицы для: а)  $AlCl_6^{3-}$ ; б)  $SnCl_2$ ; в)  $AsF_5$ ; г)  $ICl_4^+$ ; д)  $ICl_4^-$ ; е)  $XeF_2$ .
- $20^*$ . Установите гибридизацию центрального атома и геометрию молекулы для: a) SOCl<sub>2</sub>; б) SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; в) BrF<sub>4</sub>Cl; г) POCl<sub>3</sub>. Укажите, какие валентные углы отклоняются от идеальных и в какую сторону. Объясните эти отклонения.
- **21\*.** Сравните геометрию указанных пар молекул. Какой валентный угол больше и почему? а) NF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>; б)  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ; в)  $CH_4$ ,  $H_2O$ ; г) SF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>.
- $22^*$ . Сколько  $\sigma$  и  $\pi$ -связей имеют молекулы: а)  $H_2SO_4$ ; б)  $H_3PO_4$ ; в)  $CS_2$ ; г)  $N_2H_2$ ?
- $23^*$ . На основании теории молекулярных орбиталей предскажите кратность связи в частицах  $NO^+$ , NO,  $NO^-$ .
- **24** $^*$ . Постройте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для иона  $CN^-$  и молекулы CN. Определите кратность связи.

## Основы химической термодинамики

### 4.1. Основные определения

В ходе протекания химической реакции происходит разрыв одних химических связей (сопровождающийся поглощением энергии) и образование других (в этом процессе энергия выделяется). Поэтому для предсказания направления протекания химических реакций необходимо знать законы обмена энергией между различными телами (системой) и окружающей средой. Изучением этих законов занимается термодинамика.

Термин «термодинамика» впервые появился в статье В. Томсона<sup>38</sup> в 1854 г. и в переводе означает «теплота-работа». Еще раньше (в 1849 г.) Томсон предложил термин «термодинамический» для характеристики придуманной С. Карно<sup>39</sup> тепловой машины, производящей работу.

**Химическая термодинамика** – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся.

Классическая термодинамика рассматривает вещество с точки зрения изменения макроскопических свойств, таких как давление, температура, объем, потенциал и т. п. Описанием вещества с точки зрения микроскопических свойств занимается статистическая термодинамика. Ниже будет рассмотрен только классический подход.

Определим некоторые важнейшие понятия, которыми мы будем пользоваться в дальнейшем.

<sup>38</sup> Вильям Томсон, лорд Кельвин (26.06.1824 – 17.12.1907) – английский физик. Стал профессором в университете Глазго в возрасте 22 лет. В круг научных интересов Томсона входили термодинамика, гидродинамика, электромагнетизм, теория упругости, теплота, математика, техника. Он был главным научным консультантом при прокладке первых трансатлантических кабелей, сконструировал целый ряд точных приборов. Титул лорда Кельвина был присвоен ему в 1892 г. За большие научные заслуги в его честь названа единица измерения температуры. <sup>39</sup> Николя Леонар Сади Карно (1.06.1796 – 24.08.1832) – французский физик и математик. Провел много лет на военной службе (в инженерном полку и в Главном штабе корпуса). В 1824 г. вышла первая и единственная работа Карно – «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», считающаяся основополагающей в термодинамике. Основная часть научного наследия Карно утрачена, так как после его смерти от холеры все его имущество, согласно правилам, было сожжено.

**Система** – тело или группа тел, могущих взаимодействовать между собой и мысленно отделенных от окружающей среды границей раздела. Под взаимодействием подразумевается обмен энергией и веществом.

Если обмен веществом и энергией возможен не только внутри системы, но и между системой и окружающей средой, то система называется **открытой**. Примером открытой системы может служить стакан горячего чая.

Если обмен веществом с окружающей средой невозможен, система называется **закрытой**. В качестве примера закрытой системы можно привести невскрытую банку консервов.

Если, наконец, невозможен обмен ни веществом, ни энергией, система называется изолированной. Привести пример изолированной системы затруднительно. В какой-то мере такой системой можно считать закрытый сосуд Дьюара $^{40}$ .

**Энергия** [от греч. ἐνέργεια «действие», «деятельность»] — общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи.

В соответствии с различными формами движения материи энергию разделяют на механическую, электромагнитную, ядерную, тепловую, и т. д. Это деление до известной степени условно.

**Теплота** (**Q**) – форма беспорядочного (теплового) движения образующих тело частиц (молекул, атомов, электронов и т. д.).

Количественной мерой теплоты служит **количество теплоты**, т. е. количество энергии, получаемой или отдаваемой системой при теплообмене. Теплота измеряется в единицах энергии: Дж, кал  $(1 \, \text{кал} = 4,184 \, \text{Дж})$ .

**Работа (A)** – произведение обобщённой силы на обобщённую координату.

Механическая работа представляется произведением силы на перемещение. Электрическая работа рассматривается как произведение заряда на разность потенциалов. Работа расширения идеального газа равна произведению давления на изменение объема. Здесь сила, давление, разность потенциалов — обобщённая сила, а перемещение, изменение объёма, заряд — обобщённая координата.

 $<sup>^{40}</sup>$  Сосуд Дьюара — сосуд с двойными стенками, между которыми создан вакуум, что обеспечивает высокую теплоизоляцию вещества, находящегося внутри сосуда.

Теплота и работа являются эквивалентными формами передачи энергии.

**Параметры состояния** — это величины, позволяющие определить состояние системы, непосредственно их измерив. В химии чаще всего используются следующие параметры состояния: давление, температура, объём, концентрации и др.

### Различают:

- **экстенсивные** параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы: масса, объём, внутренняя энергия и т. п., и
- **интенсивные** параметры состояния, не зависящие от количества вещества системы: давление, температура, вязкость и т. п.

Состояние системы определяется различными функциями, называемыми функциями состояния.

**Функция состояния** — функция независимых параметров, изменение которой не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от состояния системы в этих точках.

Разделение переменных на *параметры* состояния и *функции* состояния достаточно условно, так как в данном случае, если X является функцией Y, справедливо и обратное утверждение. За параметры состояния приняли величины, абсолютное значение которых можно непосредственно измерить. Для функции состояния можно измерить или рассчитать лишь ее *изменение* ( $\Delta$ ). Изменение функции состояния рассматривается как разность её значений в конечном и исходном состояниях системы, например:

$$\Delta X = X_2 - X_1, \qquad [4.1]$$

индексы «1» и «2» характеризуют *начальное* и *конечное* состояния системы, соответственно.

Изменение параметра состояния также равно разности его значений в конечный и начальный момент.

Внутренняя энергия (U) — энергия системы, зависящая от её внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает энергию хаотического (теплового) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т. д.), энергию колебательных и вращательных движений атомов в молекулах и энергию взаимодействия этих частиц, т. е. полный запас энергии в веществе.

Измерить и рассчитать абсолютное значение внутренней энергии невозможно, можно лишь с достаточной точностью измерить ее

изменение. Это характерно для всех функций состояния системы (кроме энтропии, для которой можно рассчитать абсолютное значение).

Поскольку для нахождения изменения функций состояния и сравнения их между собой необходим единый уровень отсчета, то ввели понятие **стандартного состояния** вещества (системы). Стандартное состояние выбирают из соображений удобства расчетов; оно может меняться при переходе от одной задачи к другой. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют **стандартными** и обозначают обычно с «нулём» в верхнем индексе, например,  $H^0$ ,  $G^0$ . Для химических реакций  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  равны изменениям соответствующих G, H реагирующей системы в процессе перехода от исходных веществ, находящихся в стандартном состоянии, к продуктам реакции, находящимся в стандартном состоянии.

Одно из возможных стандартных состояний характеризуется одновременно давлением  $(p^0)$  и составом (молярная концентрация  $c^0$ ):

$$p^0 = 10^5 \, \Pi a \approx 1 \, \text{атм}; \, c^0 = 1 \, \text{моль/л}.$$

**Стандартные условия** включают, кроме этого, температуру:  $T = 298 \ \mathrm{K}.$ 

Система знаков. В эксперименте или в расчётах получают изменения функций состояния. Они могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. В термодинамике для обозначения обмена энергией между системой и внешней средой принята следующая система знаков: энергия, получаемая системой от внешней среды, обозначается знаком «плюс», а отданная системой – знаком «минус».

- + Q теплота, поглощённая системой;
- -Q теплота, выделенная системой;
- +A работа, совершённая внешними силами над системой;
- -A работа, совершённая системой против внешних сил.

Эту систему знаков легко запомнить на следующем примере. Если вам дали 100 рублей, вы в плюсе. Если у вас отобрали 100 рублей, вы в минусе.

Процессы бывают обратимые и необратимые<sup>41</sup>.

**Обратимый процесс** — термодинамический процесс, который может проходить как в прямом, так и в обратном направлении через одинаковые промежуточные состояния, причем система возвращается в исходное состояние без затрат энергии, и в окружающей среде не остается макроскопических изменений.

<sup>41</sup> Следует отметить, что термодинамическая обратимость процесса отличается от химической обратимости. Химическая обратимость характеризует направление процесса, а термодинамическая – способ его проведения.

Для того чтобы процесс был обратимым, он должен быть бесконечно медленным. Реальные процессы в природе протекают с конечной скоростью и сопровождаются рассеянием энергии (из-за трения, теплопроводности и др. аналогичных причин), поэтому они являются необратимыми процессами.

### 4.2. Нулевой закон (начало) термодинамики

Две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.

Из нулевого закона следует аналитический критерий термического равновесия: термическое равновесие определяется равенством некоторого свойства систем. Такое свойство вводится как их температура.

## 4.3. Первый закон (начало) термодинамики

Суть первого закона термодинамики заключается в том, что тела могут обмениваться между собой энергией в виде тепла и работы, при этом энергия не исчезает и не возникает ниоткуда. Отсюда видно, что этот закон представляет собой одну из форм закона сохранения энергии.

Пусть какая-то система совершает круговой процесс, последовательно переходя из исходного состояния в состояния I, II, III и т. д. В конечном итоге она возвращается в исходное состояние с начальными значениями  $\mathit{scex}$  своих параметров. Предположим, что система в этом процессе поглотила теплоту Q и совершила работу A. Т. к. в самой системе ничего не изменилось, согласно закону сохранения энергии:

$$Q + A = 0$$
.

Рассмотрим другой вариант: система совершает незамкнутый процесс, переходя из состояния I в состояние II. При этом она поглощает теплоту Q и совершает работу A. В общем случае состояния I и II могут отличаться значениями своих параметров, т. е. в самой системе могли произойти какие-то изменения, и в общем случае сумма количества теплоты, поглощённого системой, и работы, которую система при этом совершила, не равна нулю и приводит к изменению внутренней энергии:

$$\Delta U = Q + A. \tag{4.2}$$

Основываясь на этой формуле, можно дать следующую формулировку первого начала термодинамики:

Количество энергии, которое выделяется или поглощается в форме теплоты и работы, равно изменению внутренней энергии.

Формула [4.2] является математической записью первого закона термодинамики.

### 4.3.1. Теплота реакции и энтальпия

Процессы могут протекать как при постоянном объёме, так и при постоянном давлении. Определим, изменению каких функций состояния соответствуют при этом их тепловые эффекты.

Пусть система совершает работу только против сил внешнего давления, тогда изменение внутренней энергии будет равно:

$$\Delta U = Q - p\Delta V, \tag{4.3}$$

где p — внешнее давление, а  $\Delta V$  — изменение объёма.

Произведение  $p\Delta V = -A -$ работа.

Если процесс протекает при постоянном объёме, то изменение объёма равно нулю, следовательно, произведение  $p\Delta V=0$ . Таким образом, тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном объёме, равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U. [4.4]$$

Индекс «V» обозначает, что процесс протекает при постоянном объёме.

Рассмотрим, чему будет равен тепловой эффект процесса при постоянном давлении. В этом случае уравнение [4.3] примет вид:

$$U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot (V_2 - V_1).$$
 [4.5]

Отсюда

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$
 [4.6]

Выше отмечалось, что данные параметры системы являются функциями состояния, так как их изменение зависит только от значений в начальном и конечном состояниях системы. Поэтому произведение давления на объём также будет функцией состояния системы, а сумма этого произведения с внутренней энергией также будет представлять собой функцию состояния, которая называется энтальпией (*H*):

$$H \equiv U + pV. \tag{4.7}$$

Мы можем применить всё вышесказанное к системам, в которых протекает химическая реакция. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении можно представить в виде изменения свойства системы, т. е.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \tag{4.8}$$

где  $H_1$  — энтальпия исходных веществ, а  $H_2$  — энтальпия продуктов реакции.

Иными словами,  $Q_{\it P}$  , так же как и  $Q_{\it V}$ , не зависит от пути протекания реакции.

Из уравнений [4.4] и [4.5], учитывая уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = vRT, [4.9]$$

получим соотношение между тепловыми эффектами реакций между идеальными газами, протекающих при постоянных давлении и объёме:

$$Q_p = Q_V + \Delta v RT. ag{4.10}$$

**Теплоёмкость** – количество теплоты, поглощаемое телом при нагревании на 1 градус (1°C или 1 K).

Теплоёмкость единицы массы вещества называют удельной теплоёмкостью (измеряется в Дж/кг  $\cdot$  К)

Теплоёмкость 1 моля вещества — **молярная (мольная) теплоёмкость** (измеряется в  $Дж/моль \cdot K$ ).

Количество теплоты, поглощенное телом при изменении его состояния, зависит не только от начального и конечного состояний, но и от условий перехода между ними. Поэтому различают теплоёмкость при постоянном объёме (Cv) и теплоёмкость при постоянном давлении ( $C_p$ ). При постоянном давлении нагревание приводит к тому, что часть теплоты идет на совершение работы расширения тела, а часть — на увеличение его внутренней энергии, тогда как при нагревании при постоянном объёме вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии.

Для идеальных газов:

$$C_p = C_V + R. ag{4.11}$$

По знаку теплового эффекта реакции делятся на эндотермические — реакции, протекающие с поглощением тепла, и экзотермические — реакции, в результате которых тепло выделяется.

Химическая термодинамика использует термохимические уравнения реакций. Запись термохимических уравнений отличается от записи обычных уравнений химических реакций. При написании термохимических уравнений реакций необходимо указать дополнительную информацию:

- а) для всех участников процесса и для реагентов (веществ, вступивших в реакцию), и для продуктов (веществ, образовавшихся в результате реакции), используя нижние индексы, указывают их агрегатные состояния: «к» кристаллическое; «ж» жидкое; «г» газообразное; «р» раствор.
  - б) в правой части уравнения указывают тепловой эффект реакции. Например:

$$2Na_{\kappa} + H_2O_{\varkappa} = 2NaOH_p + H_{2 \Gamma} + 368 \kappa Дж.$$

В таблицах обычно приводятся тепловые эффекты реакций при постоянном давлении, которые обозначаются как  $\Delta_r H_T^0$ , где нижний индекс T соответствует температуре, к которой относится данное

значение теплового эффекта (обычно для  $T=298~\mathrm{K}$ ). Верхний индекс « $^0$ » означает, что все участники реакции находятся в стандартных состояниях. Этот тепловой эффект реакции называют изменением энтальпии реакции или чаще просто энтальпией реакции.

Экспериментальным определением тепловых эффектов различных реакций занимается раздел химии, называемый термохимией. Найденные величины составляют основы справочников. С их помощью можно рассчитать тепловые эффекты других реакций, даже тех, которые невозможно осуществить экспериментально. Для этого необходимо составить цикл из термохимических реакций, которые можно осуществить экспериментально и результатом сложения которых является искомая реакция. Для составления подобных термохимических циклов необходимо познакомиться с важнейшими определениями, приведенными ниже.

## 4.3.2. Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения

Эта величина является одной из ключевых величин в термодинамике.

Стандартной энтальпией образования химического соединения называют стандартное изменение энтальпии в результате реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, взятых в том агрегатном состоянии или аллотропной модификации, в которых они находятся при стандартных условиях.

Стандартные энтальпии образования простых веществ (в аллотропных модификациях, устойчивых при стандартных условиях) принимаются равными нулю. Для обозначения стандартной энтальпии образования соединения принята следующая форма записи:  $\Delta_f H_{298}^0$  (KNO<sub>3</sub>), где буква f — первая буква английского слова formation — «образование», значения верхнего и нижнего индексов при  $\Delta H$  см. § 4.3.1. Для KNO<sub>3</sub> стандартная энтальпия образования соответствует изменению энтальпии в реакции (которую на самом деле провести невозможно):

$$K_{\kappa} + 0.5 N_{2 r} + 1.5 O_{2 r} = KNO_{3 \kappa};$$
  
 $\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 (KNO_3).$ 

Энтальпия образования измеряется в единицах кДж/моль.

## 4.3.3. Стандартная энтальпия сгорания

Эта величина, обозначаемая как  $\Delta_b H_{298}^0$ , чаще всего определяется при термохимических измерениях в калориметрах (специальных приборах). Буква b в обозначении происходит от burning (англ.).

**Стандартной энтальпией сгорания** вещества называется энтальпия реакции сгорания этого вещества в кислороде с образованием оксидов элементов, как правило $^{42}$ , имеющих высшую степень окисления, или простых веществ, если они более устойчивы в данных условиях, чем оксиды.

Примерами могут служить следующие реакции:

$$CH_{4\Gamma} + 2O_{2\Gamma} = 2H_2O_{\#} + CO_{2\Gamma};$$
  
 $NH_{3\Gamma} + 1,5 O_{2\Gamma} = 0,5 N_{2\Gamma} + 1,5 H_2O_{\#};$   
 $CS_{2\#} + 3O_{2\Gamma} = CO_{2\Gamma} + 2SO_{2\Gamma}.$ 

# 4.3.4. Стандартная энтальпия химической связи (энергия связи)

Стандартная энтальпия химической связи — это изменение энтальпии в реакции образования одного моля газообразных двухатомных молекул (или других двухатомных частиц) из атомов веществ, находящихся в газообразном состоянии на бесконечном удалении:

$$H_{\Gamma} + Cl_{\Gamma} = HCl_{\Gamma};$$
  
 $C_{\Gamma} + H_{\Gamma} = CH_{\Gamma}.$ 

Образование химической связи — процесс экзотермический, и поэтому энтальпия его всегда имеет отрицательное значение. Энтальпия обратной реакции, соответствующая реакции диссоциации двухатомной молекулы (частицы) и удалению газообразных атомов на бесконечное расстояние друг от друга, называется энтальпией разрыва связи (или энергией связи). В этом случае процесс эндотермический, и она имеет положительное значение.

Для двухатомных молекул энтальпия разрыва связи определяется как энтальпия диссоциации. Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энтальпии такого процесса, при котором данная химическая связь разрывается, а все остальные связи остаются без изменения. Реально для многоатомных молекул можно определить лишь среднее значение энтальпии разрыва химической связи, потому что энтальпии последовательных разрывов связей в них не равноценны. Например, энтальпия отрыва первого атома водорода от молекулы метана не равна энтальпии отрыва второго и т. д.

Химические связи условно подразделяют на прочные, или сильные (энергия разрыва связи > 500 кДж/моль), слабые (от  $\sim 100$  до  $\sim 20$  кДж/моль), водородные ( $\sim 15$  кДж/моль). Ван-дер-ваальсовы силы имеют энергию связи  $\sim 5$  кДж/моль и менее.

 $<sup>^{42}</sup>$  Наиболее важные исключения: энтальпия сгорания серосодержащих веществ определяется для сгорания до SO<sub>2</sub>, азотсодержащих – до молекулярного азота.

# 4.3.5. Стандартная энтальпия сублимации, испарения и плавления

**Стандартная энтальпия сублимации (испарения)** равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля твёрдого (жидкого) вещества в газообразное состояние.

Так как большинство металлов переходит в газ в атомарном состоянии, для металлов эту величину еще называют энтальпией атомизации.

**Стандартная энтальпия плавления** равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля вещества из твёрдого состояния в жилкое.

Принята следующая форма записи этих величин:  $\Delta_s H^0$ ,  $\Delta_v H^0$  и  $\Delta_m H^0$ . Буквы s, v и m являются первыми буквами английских слов sublimation — «сублимация (возгонка)», vaporization — «испарение» и melting — «плавление».

# 4.3.6. Сродство к электрону, потенциал ионизации, электроотрицательность

**Потенциал ионизации** (ПИ) — изменение энтальпии при отрыве и удалении на бесконечное расстояние при T=0~K электрона от атома в газообразном состоянии с образованием газообразного положительного иона, заряд которого увеличивается на единицу<sup>43</sup>.

$$A - e^{-} = A^{+};$$
  
 $A^{+} - e^{-} = A^{2+}...$ 

Различают первый, второй и т. д. потенциалы ионизации, соответствующие удалению первого, второго и т. д. электронов.

**Сродство к электрону** (СЭ) – изменение энтальпии при присоединении атомом в газообразном состоянии электрона с образованием отрицательно заряженного газообразного иона при  $T=0~{\rm K}$ .

$$A_{\Gamma} + e^{-} = A_{\Gamma}^{-}.$$

В справочниках часто приводят сродство к электрону для атомов, выраженное через энергию ионизации  $A^-$ , т. е. через энергию реакции, обратной приведенной выше. Она, как правило, имеет положительное значение (т. к. энергия затрачивается на отрыв электрона).

 $<sup>^{43}</sup>$  Проще говоря, это энергия, которую нужно затратить на отрыв электрона от атома.

Потенциал ионизации и сродство к электрону могут быть измерены в эВ. Но в химии принята единица измерения кДж/моль:

$$\Pi$$
И [ $*$ Дж/моль] =  $\Pi$ И [ $*$ В] $\cdot$  $N$ А;  $C$ Э [ $*$ В $-$ Мж/моль] =  $C$ Э [ $*$ В $-$ Ма.

Электроотрицательность определяют как величину, характеризующую способность атома смещать к себе общую электронную пару полярной ковалентной связи.

Если в двухатомной молекуле А–В электроны, образующие связь, притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным, чем атом А. Для количественной оценки электроотрицательности атомов элементов разные авторы (Л. Полинг<sup>44</sup>; А.Л. Оллред и Е. Рохов; Р. Малликен<sup>45</sup>) предложили несколько различных подходов к оценке этой величины. Численные значения электроотрицательностей, рассчитанные по различным методикам, отличаются, но, несмотря на это, последовательность расположения элементов по шкале электроотрицательностей практически не зависит от метода определения этой величины.

С точки зрения термодинамики удобнее пользоваться определением Малликена, по которому электроотрицательность (ЭО) равна полусумме потенциала ионизации и сродства к электрону:

$$90 = (\Pi M + C9) / 2.$$
 [4.12]

Разные шкалы можно численно увязать между собой: если поделить электроотрицательность по Малликену на 3,15, то получим электроотрицательность по Полингу. Электроотрицательности некоторых элементов, рассчитанные методом Оллреда — Рохова, приведены в табл. 16.

<sup>44</sup> Лайнус Карл Полинг (28.02.1901 – 19.08.1994) — американский химик и физик. Научные работы Полинга посвящены главным образом изучению строения молекул и природы химической связи методами квантовой механики. Первые исследования относились к кристаллографии. Полинг разработал (вместе с Дж. Слэтером) метод валентных связей, создал теорию резонанса, выдвинул идею гибридизации электронных орбиталей, разработал шкалу электроотрицательностей. Позднее Полинг занимался биохимией, в частности, структурным анализом белковых молекул и ДНК. Полинг также являлся известным борцом за мир и против ядерного оружия. Лауреат Нобелевской премии по химии (1954 г.) и Нобелевской премии мира (1962 г.).

<sup>&</sup>lt;sup>45</sup> Роберт Сандерсон Малликен (7.06.1896 – 31.10.1986) – американский физик и химик. Интересовался квантовой механикой и спектроскопией. Вместе с Ф. Хундом разработал метод молекулярных орбиталей, за что был удостоен Нобелевской премии по химии в 1966 г.

VI I П Ш IV VII Η 2,1 Li Be В C N O F 0.97 1.47 2.01 2,50 3.07 3.50 4.10 Р Cl Si S Na Mg A1 0,93 1,23 1,47 2,25 2,32 2,60 2,83 K Ca Ga Ge As Se Br 0,91 1,04 1,82 2,02 2,11 2,48 2,74 Rb Sr In Sn Sb Te Ι 0.89 0,99 1,49 1.82 2,01 2,21 1.72

**Таблица 16** Значения электроотрицательностей некоторых атомов (по Оллреду)

### 4.3.7. Закон Гесса

Pb

1.55

Bi

1.67

Po

1.76

At

1.96

Tl

1.44

Ba

0.97

Cs

0.86

В основе всех термохимических расчетов лежит закон Гесса<sup>46</sup>:

Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное (от промежуточных состояний).

Из формулировки следует, что закон выполняется для любой функции состояния, характеризующей химическую реакцию. Тепловой эффект не является функцией состояния, так как, строго говоря, он зависит от пути перехода между состояниями системы. Однако этот закон оказывается справедлив для реакций, протекающих либо:

- при *постоянном объёме* в этом случае тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, либо
- при *постоянном давлении* тогда тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии, т. е. разности между алгебраическими суммами энтальпий образования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_{\text{прод.}} v_i \cdot \Delta_f H_{298,i}^0 - \sum_{\text{исход.}} v_j \cdot \Delta_f H_{298,j}^0 , \qquad [4.13]$$

 $<sup>^{46}</sup>$  Гесс Герман Иванович (7.08.1802 — 12.12.1850) — русский химик швейцарского происхождения, академик Петербургской АН (с 1830 г.). Впервые в России предложил систематику химических элементов (1849 г.). Открыл основной закон термохимии (1840 г.).

где  $\Delta_r H_{298}^0$  — энтальпия реакции, r — первая буква слова reaction,  $v_i$  и  $v_j$  — количества (моль) веществ, вступивших в реакцию, и продуктов реакции.

Размерность энтальпии реакции – кДж.

С помощью закона Гесса можно определить энтальпии образования веществ, которые невозможно измерить непосредственно, например, глюкозы. Действительно, осуществить в калориметре реакцию образования глюкозы из простых веществ:

$$6C_{K} + 6H_{2\Gamma} + 3O_{2\Gamma} = C_{6}H_{12}O_{6K}$$

невозможно, а измерить экспериментально тепловой эффект реакции её сгорания довольно легко:

$$C_6H_{12}O_{6\kappa} + 6O_{2r} = 6CO_{2r} + 6H_2O_{\kappa}$$
.

Тепловой эффект этой реакции, согласно закону Гесса, определяется уравнением:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 6 \, \Delta_f H_{298,\text{CO}_2}^0 + 6 \, \Delta_f H_{298,\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_f H_{298,\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 \; .$$

Из этого уравнения можно определить энтальпию образования глюкозы:

$$\Delta_f H^0_{298, C_6 H_{12} O_6} = 6 \, \Delta_f H^0_{298, CO_2} + 6 \, \Delta_f H^0_{298, H_2 O} - \Delta_r H^0_{298} \, .$$

Энтальпии образования воды и углекислого газа определены экспериментально и занесены в справочные таблицы, тепловой эффект реакции сгорания глюкозы определяют в калориметре.

Другим примером применения закона Гесса может служить нахождение энтальпии образования этилена. Известны энтальпии реакций гидрирования этилена (-136,8 кДж/моль), сгорания этана (-1559,8 кДж/моль) и энтальпии образования углекислого газа и воды:

$$\Delta_f H^0_{298,CO_{2T}} = -393,3$$
 кДж/моль;  $\Delta_f H^0_{298,H_2O_{\mathcal{K}}} = -285,8$  кДж/моль.

Запишем термохимический цикл из указанных реакций таким образом, чтобы их суммой явилась реакция образования одного моля этилена:

$$2C_{rp.} + 2O_{2r} = 2CO_{2r}$$
  $\Delta_r H_{298}^0 = 2 \cdot (-393,3) = -786,6 \text{ кДж};$   $3H_{2r} + 1,5 O_{2r} = 3H_2O_{\pi}$   $\Delta_r H_{298}^0 = 3 \cdot (-285,8) = -857,4 \text{ кДж};$   $C_2H_{6r} = C_2H_{4r} + H_{2r}$   $\Delta_r H_{298}^0 = +136,8 \text{ кДж};$   $2CO_{2r} + 3H_2O_{\pi} = C_2H_{6r} + 3,5 O_{2r}$   $\Delta_r H_{298}^0 = +1559,8 \text{ кДж};$   $2C_{rp.} + 2H_{2r} = C_2H_{4r}$   $\Delta_r H_{298}^0 = +52,6 \text{ кДж}.$ 

Так как реакция записана для одного моля  $C_2H_4$ , то  $\Delta_f H_{298,C_2H_4}^0 = 52,6$  кДж/моль.

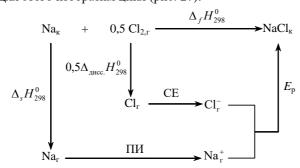
### 4.3.8. Цикл Борна-Габера

Энергия кристаллической решётки равна энтальпии образования одного моля кристалла из газообразных катионов и анионов.

Экспериментально определить эту величину нельзя, но её можно рассчитать, используя цикл Борна-Габера<sup>47</sup>. В качестве примера рассмотрим следующую реакцию:

$$\operatorname{Na}_{r}^{+} + \operatorname{Cl}_{r}^{-} = \operatorname{NaCl}_{\kappa} + E_{p}.$$

Для этого изобразим цикл (рис. 27).



**Рис. 27.** Цикл Борна-Габера для кристаллической решётки NaCl

Термохимический цикл для расчета энергии кристаллической решётки хлорида натрия складывается из следующих реакций:

$$Na_{\kappa} + 0.5Cl_{2\Gamma} = NaCl_{\kappa}$$
  $-414.2 \, \kappa Дж;$   $Na_{\Gamma} = Na_{\kappa}$   $-108.8 \, \kappa Дж;$   $Na^{+}_{\Gamma} + e^{-} = Na_{\Gamma}$   $-489.5 \, \kappa Дж;$   $Cl_{\Gamma} = 0.5 \, Cl_{2\Gamma}$   $-242.7 \cdot 0.5 \, \kappa Дж;$   $Cl^{-}_{\Gamma} = Cl_{\Gamma} + e^{-}$   $+368.2 \, \kappa Дж.$   $Na^{+}_{\Gamma} + Cl^{-}_{\Gamma} = NaCl_{\Gamma}$   $E_{\Gamma}$ 

47 Макс Борн (11.12.1882 – 5.01.1970) – немецкий физик, друг Эйнштейна, лауреат

Нобелевской премии по физике (1954 г.) за фундаментальные исследования в квантовой механике. Занимался также исследованиями свойств кристаллов. Кроме научной деятельности, выступал против оружия массового уничтожения. Фриц Габер (9.12.1868 – 29.01.1934) — немецкий химик. Занимался электрохимией топлива, созданием электродов для регистрации окислительно-восстановительных процессов, термодинамикой. Разработал (совместно с К. Бошем) промышленный процесс синтеза аммиака, за что был удостоен Нобелевской премии в 1919 г. Участвовал в разработке и производстве химического оружия.

Отсюда

$$E_{\rm p} = \Delta_f H_{
m NaCl}^0 - \Delta_s H_{
m Na}^0 - \Delta_{
m дисс.} H_{
m Cl_2}^0 - {
m CE} - \Pi {
m H} =$$
 = -414,2-108,8-0,5 · 242,7-(-368,2)-489,5 = -765,6 кДж/моль.

Иногда энергию решётки определяют как энергию обратного процесса, т. е. энергию, поглощаемую при разрушении одного моля кристаллического вещества с образованием газообразных одноатомных ионов, удаленных друг от друга на бесконечное расстояние. И, следовательно, эти величины отличаются друг от друга *только знаком*.

Поскольку потенциал ионизации, сродство к электрону и энергия диссоциации относятся к температуре 0 K, то надо брать и энтальпии образования и сублимации при этой температуре. Но во многих справочниках они обычно приведены для T=298 K. В связи с этим при расчётах по циклу Борна-Габера пользуются приближением  $\Delta\,H_0^0 \approx \Delta\,H_{298}^0$ .

## 4.3.9. Закон Кирхгофа<sup>48</sup>

На практике тепловые эффекты реакций определяются при различных температурах, а для сопоставления необходимо пересчитать их к одной и той же температуре. Это невозможно без знания зависимости теплоемкости от температуры. Характер изменения теплоемкости от температуры представлен на рис. 28. Теория теплоёмкости, особенно для твёрдых тел и жидкостей, разработана недостаточно хорошо. Экспериментальные значения теплоёмкостей при различных температурах стараются описать степенным рядом, причем в зависимости от желаемой степени точности используют ряды с различным числом членов. В общем виде:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$
 [4.14]

Чем больше членов, тем точнее описывается зависимость теплоёмкости от температуры. Коэффициенты a,b,c для каждого вещества свои и определяются экспериментально. Площадь под кривой на рис. 28 равна теплоте, которую надо добавить к  $\Delta_f H_0^0$ , чтобы получить значение энтальпии образования при любой температуре. Математически эта площадь равна определённому интегралу:

 $<sup>^{48}</sup>$  Густав Роберт Кирхгоф (12.03.1824 – 17.10.1887) – немецкий физик. Установил правила для электрической цепи, названные его именем. Совместно с Р. Бунзеном заложил основы спектрального анализа (1859 г.), открыл цезий (1860 г.) и рубидий (1861 г.). Ввел понятие абсолютно чёрного тела и открыл цикл законов, описывающих тепловое поглощение и излучение. Автор работ по механике и термодинамике.

$$\Delta_{f}H_{T}^{0} = \Delta_{f}H_{0}^{0} + \int_{0}^{T_{nx}} \Delta_{f}C_{\kappa}dT + \Delta_{m}H^{0} + \int_{T_{nx}}^{T_{kun}} \Delta_{f}C_{\kappa}dT + \Delta_{v}H^{0} + \int_{T_{kun}}^{T} \Delta_{f}C_{r}dT + \sum \Delta H_{\phi a 306 b 1 x \ nep e x 0 \partial 06 \ 6 - 6 a}$$

$$(4.15)$$

Например, для реакции:

$$K_{\kappa} + \frac{1}{2} N_{2 \Gamma} + \frac{3}{2} O_{2 \Gamma} = KNO_{3 \kappa}$$

при расчёте  $\Delta_f H_T^0$  для T выше  $T_{\rm пл}$  калия необходимо учитывать энтальпию плавления металлического калия и изменение теплоёмкости в результате реакции образования:

$$\Delta_{f}C_{p} = C_{p}(KNO_{3}) - C_{p}(K_{\kappa}) - 1/2 C_{p}(N_{2 r}) - 3/2 C_{p}(O_{2 r})$$

$$(4.16)$$

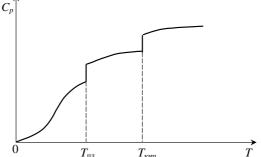


Рис. 28. Зависимость теплоёмкости от температуры

Если соединение претерпевает полиморфные превращения, то необходимо учитывать и теплоты этих переходов.

Выражение для пересчёта энтальпий реакций от одной температуры к другой будет выглядеть так:

$$\Delta_{r}H_{T}^{0} = \sum_{v_{i}} \left( \Delta_{f} H_{298,i}^{0} + \int_{c} C_{p,i} dt \right) - \sum_{v_{i}} \left( \Delta_{f} H_{298,j}^{0} + \int_{c} C_{p,j} dt \right) =$$

$$= \left( \sum_{v_{i}} v_{i} \Delta_{f} H_{298,i}^{0} - \sum_{v_{j}} v_{j} \Delta_{f} H_{298,j}^{0} \right) + \int_{298}^{T} \left( \sum_{v_{i}} v_{i} C_{p,i} - \sum_{v_{j}} v_{j} C_{p,j} \right) dT$$

$$(4.17)$$

Первая разность, согласно уравнению [4.13], представляет энтальпию реакции при T = 298 K, а вторая — изменение теплоёмкости в результате реакции:

$$\Delta_{r}C_{p} = \sum v_{i}C_{p,i} - \sum v_{j}C_{p,j}$$
 [4.18]

При расчёте  $\Delta_r C_p$  также необходимо учитывать изменение теплоёмкости при фазовых превращениях простых веществ, если в расчётном интервале температур они претерпевают фазовые переходы.

Из уравнения [4.17] получим выражение закона Кирхгофа для химической реакции:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$
 [4.19]

### После изучения §§ 4.1-4.3 вы должны

- знать определения основных понятий термодинамики и первый закон термодинамики;
- знать обозначения и физический смысл таких функций состояния, как внутренняя энергия, энтальпия;
- использовать закон Гесса для расчета стандартной энтальпии образования, сгорания, химической связи, фазовых переходов через другие стандартные энтальпии;
- знать и уметь пользоваться такими характеристиками атома, как потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

### Задачи с разбором

1. Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией образования  $\Delta_f H_{298}^0$  (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

По определению, стандартная энтальпия образования вещества — это изменение энтальпии реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, взятых в аллотропной модификации и агрегатном состоянии, в которых они находятся при стандартных условиях.

Простые вещества, из которых «составлен» карбонат натрия – это Na, C и кислород  $O_2$ . Не вызывает сомнения, что натрий должен быть твёрдым, а кислород – газообразным. Но углерод образует множество аллотропных модификаций. Из них за нулевую точку отсчета при стандартных условиях принят графит.

Составим уравнение реакции:

$$4Na_{\kappa} + 2C_{rp.} + 3O_{2\;r} = 2Na_{2}CO_{3\;\kappa}.$$

Однако, согласно этому уравнению, образуются 2 моля карбоната натрия. Чтобы получился 1 моль, как этого требует определение, разделим все коэффициенты на 2:

$$2Na_{\kappa}+C_{\text{\tiny \Gamma p.}}+3/2~O_{2~\Gamma}=Na_2CO_{3~\kappa}.$$

Обратите внимание на то, что это уравнение не имеет ничего общего с реальными способами получения карбоната натрия. Однако изменение энтальпии именно этой реакции является  $\Delta_f H_{298}^0$  (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

**2.** Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией сгорания  $\Delta_b H^0_{298}$  ацетилена.

По определению, стандартная энтальпия сгорания вещества — это изменение энтальпии реакции сгорания 1 моля этого вещества в кислороде с образованием оксидов элементов в высшей степени окисления (или простых веществ, если они более устойчивы при стандартных условиях).

Формула ацетилена – С<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Составим уравнение реакции:

$$2C_2H_{2\Gamma} + 5O_{2\Gamma} = 4CO_{2\Gamma} + 2H_2O_{xx}$$
.

Однако это – уравнение горения 2 молей ацетилена. Чтобы получился 1 моль, как этого требует определение, разделим все коэффициенты на 2:

$$C_2H_{2r} + 5/2 O_{2r} = 2CO_{2r} + H_2O_{w}$$

Обратите внимание, что при реальном горении ацетилена наряду с углекислым газом  $CO_2$  образуется угарный газ CO и сажа C. Но именно приведённое уравнение соответствует  $\Delta_b H_{298}^0$  ацетилена.

3. Найти теплоту испарения воды, если:

$$CH_{4\,\varepsilon} + 2O_{2\,\varepsilon} = CO_{2\,\varepsilon} + 2H_2O_{\varepsilon}$$
  $\Delta_r H_{298}^0 = -802 \ \kappa Дж$   $CH_{4\,\varepsilon} + 2O_{2\,\varepsilon} = CO_{2\,\varepsilon} + 2H_2O_{sc}$   $\Delta_r H_{298}^0 = -890 \ \kappa Дж$ 

Запишем термохимические уравнения (т. е. химические уравнения, в которые в качестве «продукта реакции» входят тепловые эффекты) горения метана до жидкой и газообразной воды, не забывая, что тепловой эффект и изменение энтальпии противоположны по знаку:

$$CH_{4\Gamma} + 2O_{2\Gamma} = CO_{2\Gamma} + 2H_2O_{\Gamma} + 802 \text{ кДж};$$
 $CH_{4\Gamma} + 2O_{2\Gamma} = CO_{2\Gamma} + 2H_2O_{\#} + 890 \text{ кДж}.$ 

Термохимические уравнения можно комбинировать, как обычные алгебраические уравнения. Теплота испарения воды — это взятое с обратным знаком изменение энтальпии процесса

$$H_2O_x \rightarrow H_2O_r$$
.

Преобразуем записанные уравнения так, чтобы получить эту «реакцию». Попробуем вычесть из первого уравнения второе:

$$0 = 2H_2O_r - 2H_2O_w - 890$$
 кДж +  $802$  кДж.

Перенесём вещества со знаком «минус» в левую часть, а вещества со знаком «плюс» и цифры оставим в правой:

$$2H_2O_{x} = 2H_2O_{r} - 88$$
 кДж.

В этом процессе участвуют 2 моля воды, а теплота выражается в кДж/моль. Разделим уравнение на 2:

$$H_2O_{x} = H_2O_{\Gamma} + 44 \ кДж.$$

Ответ: 44 кДж/моль.

**4.** Теплоты сгорания водорода, ацетилена и графита составляют 285,9; 1299,6; 393,5 кДж/моль соответственно. Вычислить энтальпию образования ацетилена.

Теплота сгорания какого-либо вещества — это по определению изменение энтальпии реакции горения в кислороде 1 моля этого вещества, взятое с обратным знаком. Составим термохимические уравнения реакций:

$$\begin{split} H_{2\,\Gamma} + 1/2 & O_{2\,\Gamma} = H_2 O_{\#} + 285,9 \text{ кДж;} \\ & C_{rp.} + O_{2\,\Gamma} = C O_{2\,\Gamma} + 393,5 \text{ кДж;} \\ & C_2 H_{2\,\Gamma} + 5/2 & O_{2\,\Gamma} = 2 C O_{2\,\Gamma} + H_2 O_{\#} + 1299,6 \text{ кДж.} \end{split}$$

Энтальпия образования — это изменение энтальпии синтеза 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях. Составим термохимическое уравнение синтеза ацетилена:

$$2C_{rp.} + H_{2r} = C_2H_{2r} - \Delta_f H_{298}^0 (C_2H_2).$$

Скомбинируем уравнения горения, чтобы получить уравнение синтеза ацетилена. Есть простой способ сделать это. В левой части уравнения синтеза стоят 2 моля графита и 1 моль водорода, в правой – 1 моль ацетилена. Значит, уравнение горения графита умножаем на 2 и складываем с уравнением горения водорода, а затем вычитаем уравнение горения ацетилена:

$$+1\cdot \mid H_{2\;\Gamma} + 1/2\; O_{2\;\Gamma} = H_2O_{\text{ж}}$$
 285,9 кДж  $+2\cdot \mid C_{\text{гр.}} + O_{2\;\Gamma} = CO_{2\;\Gamma}$  393,5 кДж  $-1\cdot \mid C_2H_{2\;\Gamma} + 5/2\; O_{2\;\Gamma} = 2CO_{2\;\Gamma} + H_2O_{\text{ж}}$  1299,6 кДж

$$2C_{rp.} + H_{2r} - C_2H_{2r} + 5/2 O_{2r} - 5/2 O_{2r} = 2CO_{2r} + H_2O_{\pi} - 2CO_{2r} - H_2O_{\pi} + 2 \cdot 393,5 \ кДж + 285,9 \ кДж - 1299,6 \ кДж.$$

После сокращения:

$$2C_{\text{гр.}} + H_{2\,\text{г}} = C_2 H_{2\,\text{г}} - 226,7$$
 кДж.

Ответ: 226,7 кДж/моль.

5. Теплота сгорания 1 моль этана 1560 кДж, ацетилена 1302 кДж. Какой из газов при сгорании даёт более высокую температуру? Ответ обоснуйте.

Напрашивается ответ: этана, так как при его сгорании выделяется больше энергии. Однако составим уравнения реакций горения:

$$C_2H_{6\,\Gamma} + 7/2\ O_{2\,\Gamma} = 2CO_{2\,\Gamma} + 3H_2O_{\ \text{ж}} + 1560\ \text{кДж};$$
  $C_2H_{2\,\Gamma} + 5/2\ O_{2\,\Gamma} = 2CO_{2\,\Gamma} + H_2O_{\ \text{ж}} + 1302\ \text{кДж}.$ 

Тепловые эффекты близки, но выделяющееся тепло в первом случае тратится на нагрев 9,5 моль веществ (3 моля из которых — вода, обладающая высокой теплоёмкостью), а во втором — 4,5 моль (1 моль из которых — вода), т. е. примерно в два раза меньшего количества вещества.

Изменение температуры связано с тепловым эффектом соотношением

$$Q = C\Delta T$$
,

где C — общая теплоёмкость системы. Поэтому при сгорании ацетилена температура будет выше.

**6**\*. Вычислите тепловой эффект реакции

$$3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$$

при стандартных условиях, если  $\Delta H_{298}^{0}$  (атомизации графита) = 714,78 кДж/моль; энергии разрыва связей E(H-H)=431,63 кДж/моль; E(C-H)=413,82 кДж/моль; E(C=C)=585,20 кДж/моль;  $E(C\equiv C)=806,74$  кДж/моль.

Способ 1.

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \Delta_f H_{298}^0 (CH_{4r}) + 2 \Delta_f H_{298}^0 (C_2H_{2r}) - 3 \Delta_f H_{298}^0 (C_2H_{4r}).$$

Найдем  $\Delta_f H_{298}^0$  каждого из этих веществ через энергии разрыва связей:

$$C_{rp.} = C_{r}$$
  $\Delta H_{298}^{0}$  (атом. графита)  $2H_{2\,r} = 4H_{r}$   $2E(H-H)$   $C_{r} + 4H_{r} = CH_{4\,r}$   $-4E(C-H)$   $C_{rp.} + 2H_{2\,r} = CH_{4\,r}$   $\Delta_{f}H_{298}^{0}$  ( $CH_{4\,r}$ )  $\Delta_{f}H_{298}^{0}$  ( $CH_{4\,r}$ )

$$\begin{split} &\Delta_f H^0_{298}(\text{C}_2\text{H}_{4\, \text{г}}) = 2\,\Delta H^0_{298} \,\, \text{(атом. графита)} - E(\text{C=C}) + 2E(\text{H-H}) - 4E(\text{C-H}) = \\ &= 2\cdot714,78 - 585,20 + 2\cdot431,63 - 4\cdot413,82 = 52,34 \,\, \text{кДж/моль}. \\ &2\text{C}_{\text{гр.}} = 2\text{C}_{\text{г}} \qquad \qquad 2\,\Delta H^0_{298} \,\, \text{(атом. графита)} \\ &2\text{C}_{\text{г}} = \text{C} \equiv \text{C} \qquad \qquad -E(\text{C} \equiv \text{C}) \\ &\text{H}_{2\,\text{г}} = 2\text{H}_{\text{г}} \qquad \qquad E(\text{H-H}) \\ &\text{C} \equiv \text{C} + 2\text{H}_{\text{г}} = \text{C}_2\text{H}_{2\,\text{г}} \qquad \qquad -2E(\text{C-H}) \end{split}$$

$$2C_{rp.} + H_{2r} = C_2H_{2r}$$
  $\Delta_f H_{298}^0(C_2H_{2r})$ 

$$\Delta_f H_{298}^{\,0}(\mathrm{C_2H_2\,r}) = 2\,\Delta H_{298}^{\,0}\,_{(\text{атом. графита})} - E(\mathrm{C}\!\equiv\!\mathrm{C}) + E(\mathrm{H}\!-\!\mathrm{H}) - 2E(\mathrm{C}\!-\!\mathrm{H}) = 2\cdot714,78 - 806,74 + 431,63 - 2\cdot413,82 = 226,81$$
 кДж/моль.

Подставим  $\Delta_f H_{298}^0$  веществ в выражение для  $\Delta_r H_{298}^0$ :

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \cdot (-77,24) + 2 \cdot 226,81 - 3 \cdot 52,34 = 142,12$$
 кДж.

Способ 2.

$$3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$$
.

В процессе этой реакции разрываются 3 связи C=C и 12 связей C-H; образуются 2 связи C=C и 4+8=12 связей C-H. Таким образом, процесс сводится к разрыву 3 связей C=C и образованию 2 связей C=C.

$$\Delta_r H_{298}^0 = 3E(C=C) - 2E(C=C) = 3.585,20 - 2.806,74 = 142,12$$
 кДж.

Ответ: 142,12 кДж.

## Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией образования а)  $O_3$ ; б) KNO<sub>3</sub>; в) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; г) HClO.
- **2.** Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией а) сгорания  $C_2H_6$  в кислороде; б) фторирования серы; в) хлорирования фосфора; г) термической диссоциации иода.
  - 3. Вычислить изменение энтальпии реакции

$$(CuOH)_2CO_{3\,\scriptscriptstyle K}=2CuO_{\scriptscriptstyle K}+CO_{2\,\scriptscriptstyle \Gamma}+H_2O_{\scriptscriptstyle \Gamma},$$

если теплоты образования малахита, оксида меди (II), углекислого газа и парообразной воды равны, соответственно: 1051, 162, 394 и 242 кДж/моль.

**4.** Вычислить  $\Delta_f H^0_{298}$  сахарозы, если  $\Delta_r H^0_{298}$  реакции

$$8KClO_{3\;\kappa} + C_{12}H_{22}O_{11\;\kappa} = 8KCl_{\kappa} + 12CO_{2\;\kappa} + 11H_{2}O_{\Gamma}$$

составляет –5528 кДж, а стандартные теплоты образования хлората калия, хлорида калия, углекислого газа и парообразной воды равны, соответственно: 391, 436, 394 и 242 кДж/моль.

5. Даны три реакции:

$$2C_8H_{18 \text{ ж}} + 25O_{2 \text{ r}} = 16CO_{2 \text{ r}} + 18H_2O_{\text{ж}}$$
  $\Delta_r H_{298}^0 = -10920 \text{ кДж};$   $H_{2 \text{ r}} + 1/2 \text{ O}_{2 \text{ r}} = H_2O_{\text{ж}}$   $\Delta_r H_{298}^0 = -286 \text{ кДж};$   $2C_{57}H_{110}O_{6 \text{ k}} + 163O_{2 \text{ r}} = 114CO_{2 \text{ r}} + 110H_2O_{\text{ж}}$   $\Delta_r H_{298}^0 = -75520 \text{ кДж}.$ 

- а) Вычислить теплотворную способность (т. е. тепловой эффект реакции в кДж/г)) водорода и октана  $C_8H_{18}$  одного из основных компонентов бензина.
  - б) Какое топливо более экономично?
- в) Найдите калорийность (тепловой эффект реакции окисления в кДж/г) стеарина (одного из жиров долговременных накопителей энергии в организме)  $C_{57}H_{110}O_6$  и сравните его с теплотворной способностью топлив из п. а).
- **6.** Вычислите  $\Delta_f H_{298}^0$  ацетилена, если  $\Delta_f H_{298}^0$  углекислого газа и жидкой воды равны, соответственно, –285,9 и –393,5 кДж/моль, а теплота сгорания ацетилена составляет 1299,6 кДж/моль.
  - 7. Вычислите стандартную энтальпию реакции

$$H_2S$$
  $_{\Gamma}+$   $Br_2$   $_{\Gamma}=2HBr_{\Gamma}+S_{pom6}.$ 

если стандартные энтальпии образования  $H_2S_r$  и  $HBr_r$  равны -20.9 и -36.1 кДж/моль, а стандартная энтальпия испарения брома 30.9 кДж/моль.

- **8.** Стандартная теплота сгорания твёрдой мочевины  $(NH_2)_2CO$  до  $CO_{2\, \Gamma}, N_{2\, \Gamma}$  и  $H_2O_{\pi}$  составляет 632 кДж/моль. Напишите уравнение реакции. Вычислите стандартную энтальпию образования мочевины, если стандартные энтальпии образования  $CO_{2\, \Gamma}, N_{2\, \Gamma}$  и  $H_2O_{\pi}$  равны -393,5 и -285,8 кДж/моль.
  - 9\*. Вычислите теплоту реакции

$$CH_{4\Gamma} + Cl_{2\Gamma} = CH_3Cl_{\Gamma} + HCl_{\Gamma}$$

в стандартных условиях, если:

$$\Delta H_{298}^{\,0}$$
 (атомизации графита) = 714,78 кДж/моль;   
 энергии разрыва связей  $E(H-H)=431,63$  кДж/моль;   
  $E(C-H)=413,82$  кДж/моль;   
  $E(C-C1)=292,60$  кДж/моль;   
  $E(C1-C1)=238,26$  кДж/моль;   
  $E(H-C1)=427,20$  кДж/моль.

10\*. Вычислите стандартную энтальпию реакции

$$2NH_{3 \Gamma} = N_2H_{4 \Gamma} + H_{2 \Gamma}$$

если: энергии связей E(N-H) = 388,74 кДж/моль;

E(N-N) = 112,86 кДж/моль;

энергии диссоциации  $E_D(H_2) = 431,63 \text{ кДж/моль};$ 

 $E_{\rm D}({
m N}_2) = 940,50 \ кДж/моль.$ 

11\*. Даны энтальпии образования при 298 К в кДж/моль:

Br $_{\rm r}$	$\mathrm{Br}^{+}_{\ \Gamma}$	$\mathrm{Br}^{-}_{\ \Gamma}$	$\mathrm{Br}^{-}_{\ p}$	Br <sub>2 ж</sub>	Br <sub>2 <math>\Gamma</math></sub>	Br <sub>2 p</sub>
+111,84	+1260,14	-218,87	-121,71	0	30,91	-0,84

#### Рассчитайте:

- а) энтальпию диссоциации газообразного брома;
- б) энтальпию растворения брома в воде;
- в) энтальпию ионизации атомарного брома;
- г) энтальпию конденсации брома;
- д) сродство атомарного брома к электрону;
- е) энтальпию гидратации бромид-иона.
- **12\*.** Вычислите стандартную энтальпию образования водного раствора азотистой кислоты, если при 298 К:

$$\begin{split} \mathrm{NH_4NO_2}_{\,\mathrm{p}} &= \mathrm{N_2}_{\,\mathrm{r}} + 2\mathrm{H_2O_{\#}} & \Delta_{\,\mathrm{r}} H_{\,298}^{\,0} = -320,0 \,\,\mathrm{кДж}; \\ \mathrm{NH_3}_{\,\mathrm{p}} &+ \,\mathrm{HNO_2}_{\,\mathrm{p}} &= \,\mathrm{NH_4NO_3}_{\,\mathrm{p}} & \Delta_{\,\mathrm{r}} H_{\,298}^{\,0} = -37,7 \,\,\mathrm{кДж}; \\ \mathrm{NH_3}_{\,\mathrm{p}} &= 1/2\,\,\mathrm{N_2}_{\,\mathrm{r}} + 3/2\,\,\mathrm{H_2}_{\,\mathrm{r}} & \Delta_{\,\mathrm{r}} H_{\,298}^{\,0} = +84,9 \,\,\mathrm{кДж}; \\ \mathrm{H_2}_{\,\mathrm{r}} &+ 1/2\,\,\mathrm{O_2}_{\,\mathrm{r}} &= \,\mathrm{H_2O_{\#}} & \Delta_{\,\mathrm{r}} H_{\,298}^{\,0} = -285,8 \,\,\mathrm{кДж}. \end{split}$$

 $13^*$ . Вычислите стандартную энтальпию образования газообразного бромоводорода, если при 298 К:

$$\begin{split} 2 \text{KBr}_{\text{p}} + \text{Cl}_{2\,\text{r}} &= 2 \text{KCl}_{\text{p}} + \text{Br}_{2\,\text{p}} \\ 1/2 \text{ H}_{2\,\text{r}} + 1/2 \text{ Cl}_{2\,\text{r}} &= \text{HCl}_{\text{p}} \\ \text{Br}_{2\,\text{ж}} &= \text{Br}_{2\,\text{p}} \\ \text{HBr}_{\text{r}} &= \text{HBr}_{\text{p}} \end{split} \qquad \begin{array}{l} \Delta_{r} H_{298}^{\,0} &= -92.9 \text{ кДж}; \\ \Delta_{r} H_{298}^{\,0} &= -166.8 \text{ кДж}; \\ \Delta_{r} H_{298}^{\,0} &= -0.8 \text{ кДж}; \\ \Delta_{r} H_{298}^{\,0} &= -81.2 \text{ кДж}. \end{split}$$

- **14\*.** При нейтрализации 1 л 1 М HCl с помощью 1 л 1 М NaOH выделилось 57,3 кДж теплоты. Каково изменение энтальпии при взаимодействии: а) 1 л 2 М HClO<sub>4</sub> и 1 л 1 М KOH; б) 1 л 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3 л 1 М NaOH?
- **15\*.** Для устойчивого горения пиротехнической смеси без доступа воздуха необходимо, чтобы на 1 г этой смеси (исходных веществ)

выделялось не менее 1,5 кДж. Вычислите минимальную массу угля (допустимо считать его чистым углеродом), которую нужно добавить к  $100~\mathrm{r}$  хлората калия для устойчивого горения смеси, если  $\Delta_r H_{298}^0$  реакции

$$KClO_{3 \kappa} = KCl_{\kappa} + 3/2 O_{2 \kappa}$$

составляет -48 кДж/моль.

#### 4.4. Второй и третий законы (начала) термодинамики

Ограниченность первого начала термодинамики заключается в том, что оно не определяет направления обмена тепловой энергией между телами. Первое начало не запрещает переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому. Суть *второго начала* состоит в том, что оно определяет направление самопроизвольного протекания процессов, в том числе и химических реакций.

Самопроизвольным называется процесс, который протекает самостоятельно без воздействия внешних факторов.

Например, если соединить два сосуда – заполненный газом и пустой, то газ самопроизвольно заполнит весь объём. Взаимодействие металлического натрия с водой при н. у. также происходит самопроизвольно. Обратные процессы можно осуществить, оказав внешнее воздействие.

Для исследователя необходимо иметь критерий, с помощью которого можно было бы предсказать направление самопроизвольного протекания процесса. Следовательно, должна существовать ещё одна функция состояния, которая с учётом первого начала термодинамики позволяет предсказать направление протекания процесса в изолированных системах. Такой функцией состояния является энтропия (S).

Интерпретировать энтропию можно как с точки зрения *макроскопического* состояния системы, так и с точки зрения *микроскопического*.

# 4.4.1. Понятие энтропии с позиций классической термодинамики

Если рассматривать систему в целом, то в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = Q_{\text{oбp.}} / T.$$
 [4.20]

Иначе говоря, энтропия — это функция состояния, изменение которой в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, равно Q/T. Для необратимого процесса равенство превращается в неравенство:

$$\Delta S > Q_{\text{Heo6p.}} / T.$$
 [4.21]

Поскольку энтропия является функцией состояния, то её изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а определяется только значениями энтропии для системы в исходном и конечном состояниях. Размерность энтропии  $[S] = Дж/моль \cdot K$ .

Существует много формулировок **второго начала термодинамики**. Приведем одну из них.

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.

В самопроизвольном процессе	$\Delta S > 0$ ;
в равновесном процессе	$\Delta S = 0;$
в несамопроизвольном процессе	$\Delta S < 0$ .

В случае изотермического процесса для идеального газа изменение внутренней энергии равно нулю, отсюда, согласно уравнению [4.3]:

$$Q_{\text{обр.}} = -A_{\text{расшир.}}$$
 [4.22]

$$A_{\text{расшир.}} = -\int_{V_1}^{V_2} p \ dV.$$
 [4.23]

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, получим:

$$A_{\text{расшир.}} = -\int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$
 [4.24]

Скомбинировав выражения [4.20], [4.22] и [4.24], получим для изменения энтропии в изотермическом процессе расширения одного моля идеального газа:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{4.25}$$

## 4.4.2. Статистическая интерпретация понятия энтропии

Л. Больцман $^{49}$  вывел соотношение, связывающее абсолютную энтропию с числом микроскопических состояний системы, соответствующих данному макроскопическому состоянию (или термодинамической вероятностью):

$$S = k \cdot \ln W, \tag{4.26}$$

 $<sup>^{49}</sup>$  Людвиг Больцман (20.02.1844 — 5.09.1906) — австрийский физик, основатель статистической механики и молекулярно-кинетической теории. Его работы касаются преимущественно диэлектрических постоянных, кинетической теории газов, термодинамики, капиллярных явлений, оптики. На могильном камне Больцмана выбита установленная им формула S=k  $\ln W$ .

где

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Jmc} \cdot \text{K}^{-1}$$
 [4.27]

- постоянная Больцмана, а W - число микроскопических состояний системы, описывающих полную энергию системы.

Макроскопическое состояние включает в себя множество микроскопических состояний. Их число для различных систем может подсчитываться по-разному. По Больцману макроскопическое состояние определяется количеством частиц на каждом энергетическом уровне. Частицы имеют свой номер, а полная энергия системы постоянна. Микроскопические состояния отличаются друг от друга распределением частиц по уровням энергий. Например, система из трёх молекул, которые располагаются на трёх энергетических уровнях, а полная энергия системы равна пяти условным единицам, описывается двумя макроскопическими состояниями:

Каждому из них соответствует по три микроскопических состояния ( $W_1 = 3$ ,  $W_2 = 3$ ), различающихся номерами частиц на разных уровнях. Например, для 1-го макроскопического состояния:

Число микросостояний для каждого макросостояния можно подсчитать по формуле:

$$W = \frac{3!}{2! \cdot 1!} = 3$$

В числителе стоит общее число перестановок трёх частиц. Но, поскольку часть этих перестановок идентична (две частицы занимают одинаковый уровень), в знаменателе стоит число идентичных перестановок (между двумя частицами на 2-м уровне и «между одной частицей» на 1-м уровне).

В термодинамике мы имеем дело с системами, состоящими из огромного числа частиц, с множеством макросостояний с различными W.

Из формулировки второго начала термодинамики следует, что в изолированной системе при самопроизвольном процессе энтропия

возрастает. Система будет самопроизвольно стремиться к макросостоянию с максимальным W. Следовательно, энтропию можно рассматривать как меру беспорядка в системе.

При абсолютной температуре T=0 К индивидуальные химические вещества образуют идеальные кристаллы, при этом электроны находятся в невозбужденном состоянии. В этих условиях состояние вещестива можно описать только *одним способом* (W=1), а логарифм единицы равен нулю. Согласно выражению [4.26], и энтропия при этой температуре равна нулю. Пользуясь этим, можно сформулировать **третье начало термодинамики** как:

Энтропия индивидуального химического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Таким образом, для энтропии можно рассчитать абсолютное значение согласно закону Кирхгофа:

$$S_{T} = \int_{0}^{T_{n.t.}} \frac{C_{p, m.e.}}{T} dT + \frac{\Delta_{m} H^{o}}{T_{n.t.}} + \int_{T_{n.t.}}^{T_{kun.}} \frac{C_{p, o.e.}}{T} dT + \frac{\Delta_{v} H^{o}}{T_{kun.}} + \int_{T_{kun.}}^{T} \frac{C_{p, e.}}{T} dT$$
 [4.28]

Второй закон термодинамики дает критерии для самопроизвольности протекания процессов ( $\Delta S > 0$ ) и равновесия ( $\Delta S = 0$ ) в *изолированных* системах, которые практически не существуют. Можно применить второй закон термодинамики к неизолированным системам, находящимся при постоянной температуре. Кроме того, при этом предполагается, что система сохраняет постоянный объём или постоянное давление.

# 4.4.3. Свободная энергия Гиббса 50

Согласно второму началу термодинамики (уравнения [4.20] и [4.21]), при постоянном давлении и температуре для обратимого процесса:

$$Q_p - T\Delta S = \Delta H_T - T\Delta S_T = 0, \qquad [4.29]$$

а для необратимого процесса

$$\Delta H_T - T \Delta S_T < 0. \tag{4.30}$$

Разность, описываемая уравнением [4.30], представляет собой новую функцию состояния, так как является разностью двух функций состояния: энтальпии и энтропии, умноженной на температуру, которая, в свою

<sup>50</sup> Джозайя Уиллард Гиббс (11.02.1839 — 28.04.1903) — американский математик, физик и физико-химик, один из создателей векторного анализа и математической теории термодинамики.

очередь, подпадает под определение функции состояния. Называется эта функция свободной энергией Гиббса (или изобарно-изотермическим потенциалом  $^{51}$ ), определённым при постоянных температуре и давлении, обозначается буквой G и имеет размерность кДж/моль:

$$G \equiv H - TS$$
.

Изменение свободной энергии в процессе равно:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T.$$
 [4.31]

При постоянной температуре, когда  $\Delta T = 0$ , уравнение [4.31] превращается в следующее равенство:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \tag{4.32}$$

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии системы равно сумме теплоты, выделенной или поглощённой в результате химической реакции или другого процесса, и полной работы, совершённой системой [4.2]. Полная работа процесса, протекающего при постоянных давлении и температуре, складывается из работы против сил давления и полезной работы:

$$A = -p\Delta V + A_{\Pi \cup \Pi \in 3H}. \tag{4.33}$$

Подставив в уравнение [4.32] значение изменения энтальпии [4.7], получим:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V. \tag{4.34}$$

Комбинируя уравнения [4.2], [4.19] и [4.33] с уравнением [4.34], для изменения свободной энергии Гиббса получим:

$$\Delta G = -p\Delta V + A_{\text{полезн}} + T\Delta S + p\Delta V - T\Delta S.$$

Сократив подобные члены, получим выражение:

$$\Delta G = A_{\text{полезн.}} \tag{4.35}$$

Из выражения [4.35] вытекает физический смысл изменения свободной энергии Гиббса:

**Изменение свободной энергии** равно максимальной полезной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.

Иными словами, это энергия, которую можно «изъять» из системы в виде полезной работы при постоянных давлении и температуре. Поэтому она и называется *«свободной»*.

<sup>51</sup> При постоянном объёме определена **свободная энергия Гельмгольца** (изохорно-изотермический потенциал)  $F \equiv U - TS$ . Названа по имени Германа Людвига Фердинанда фон Гельмгольца (31.08.1821 - 8.09.1894) — немецкого физика, физиолога и психолога, который ввёл в 1881 г. понятие свободной энергии — энергии, которую необходимо сообщить телу для приведения его в термодинамическое равновесие с окружающей средой.

#### 4.4.4. Химический потенциал

**Химический потенциал µ** – это мольная свободная энергия вещества.

Это утверждение определяет его физический смысл:

$$G = \mu \nu$$
. [4.36]

Если число молей равно единице, то химический потенциал равен свободной энергии.

Переходя к смесям чистых веществ, например, смеси нескольких идеальных газов, которые не взаимодействуют между собой, можно записать выражение для химического потенциала одного из них как:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \tag{4.37}$$

где  $\mu_i^0$  — химический потенциал чистого *i*-го компонента, а  $p_i$  — его парциальное лавление<sup>52</sup>.

Аналогичным образом можно записать для идеальных растворов зависимость химического потенциала от концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i, \tag{4.38}$$

где  $c_i$  – концентрация i-го компонента.

Для смесей, в которых происходит взаимодействие компонентов, в уравнении [4.38] концентрацию необходимо заменить активностью, или активной концентрацией компонента, которая определяется как

$$a_i = \gamma_i c_i$$
, [4.39]

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности *i*-го компонента.

Активность компонента в жидкой смеси можно найти как отношение парциального давления газа над этой жидкостью к давлению насыщенного пара чистого компонента при той же температуре:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \,. \tag{4.40}$$

# 4.4.5. Химическое равновесие

Необходимым признаком химического (термодинамического) равновесия системы является неизменность её состояния во времени при заданных внешних условиях.

Химическое равновесие носит динамический характер: какое количество исходных веществ вступает в реакцию, такое же образуется в результате обратной реакции. Достаточным доказательством существования химического равновесия является достижение его с обеих сторон, т. е.

<sup>52</sup> Парциальное давление — такое давление, которое производил бы каждый из компонентов газовой смеси, если бы он был один и занимал тот же объём, что и смесь газов при той же температуре.

в результате протекания как прямого, так и обратного процессов. Химические равновесия чаще всего изучаются при постоянных давлении и температуре. Система стремится к минимуму свободной энергии Гиббса, который наблюдается в состоянии равновесия.

Чтобы получить критерий химического равновесия, запишем закон Гесса в применении к свободной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G = \sum v_i G_i - \sum v_j G_j, \qquad [4.41]$$

где  $v_i$ ,  $v_j$  – стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции и исходных веществ, соответственно, а  $G_i$  и  $G_j$  – мольная свободная энергия i-го продукта реакции и j-го исходного вещества.

Заменив мольное значение свободной энергии химическим потенциалом (правомерность этой операции следует из его физического смысла), получим:

$$\Delta rG = \sum v_i \mu_i - \sum v_j \mu_j . \tag{4.42}$$

Подставив вместо химического потенциала в [4.42] его значение из выражения [4.37], получим:

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \left( \mu_i^0 + RT \ln p_i \right) - \sum_i v_j \left( \mu_j^0 + RT \ln p_j \right), \tag{4.43}$$

где  $\mu_i^0$ ,  $\mu_j^0$  — стандартное значение химического потенциала компонента. Раскрыв скобки и перегруппировав члены, получим:

$$\Delta_r G = \left(\sum v_i \mu_i^o - \sum v_j \mu_j^o\right) - \left(\sum v_i RT \ln p_i - \sum v_j RT \ln p_j\right). \tag{4.44}$$

Разность сумм стандартных химических потенциалов равна стандартному изменению свободной энергии протекающего процесса. Вспомнив свойства логарифмов $^{53}$ , преобразуем вторую разность этого уравнения. В результате получим следующее выражение уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{\prod p_i^{\nu_i}}{\prod p_j^{\nu_j}}.$$
 [4.45]

При достижении равновесия в системе изменение свободной энергии Гиббса химической реакции равно нулю, и уравнение [4.45] в этом случае принимает вид:

 $\ln a + \ln b + \ln c + \dots = \ln a \cdot b \cdot c \dots$  или в общем виде:  $\sum \ln n_i = \ln \prod n_i$ ;

$$\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$$
.

в) произведение числа а на логарифм числа b равно логарифму b в степени a:

$$a \cdot \ln b = \ln b^a$$

 $<sup>^{53}</sup>$  а) сумма логарифмов чисел равна логарифму произведения этих чисел:

б) разность логарифмов чисел равна логарифму отношения этих чисел:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \frac{\prod p_i^{\nu_i}}{\prod p_j^{\nu_j}}.$$
 [4.46]

Стандартное изменение свободной энергии химической реакции равно постоянной величине. Это возможно только в случае, если отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции к произведению парциальных давлений исходных веществ в соответствующих степенях — также величина постоянная. Называется она константой равновесия:

$$K_p = \frac{\prod p_i^{\nu_i}}{\prod p_j^{\nu_j}}.$$
 [4.47]

Индекс — буква p в константе равновесия — означает, что константа равновесия записана через парциальные давления. Отметим, что в уравнении изотермы химической реакции значения p не являются равновесными, тогда как в выражение для константы равновесия входят равновесные значения p.

Если реакция протекает в гомогенной системе и без участия газов (в растворе), то константа равновесия записывается через концентрации реагирующих веществ:

$$K_c = \frac{\prod c_i^{\nu_i}}{\prod c_i^{\nu_j}}, \qquad [4.48]$$

где  $c_i$  и  $c_j$  – концентрации i-го продукта реакции и j-го исходного вещества, соответственно.

Рассмотрим несколько примеров записи констант равновесия для конкретных реакций.

1. Для реакции, протекающей в газовой фазе:

$$aA_{\Gamma} + bB_{\Gamma} \implies cC_{\Gamma} + dD_{\Gamma}$$

константа равновесия будет определяться следующим выражением:

$$K_p = \frac{p_{\rm C}^c \cdot p_{\rm D}^d}{p_{\rm A}^a \cdot p_{\rm B}^b}.$$

2. Для гетерогенной реакции, в которой участвуют вещества в разных агрегатных состояниях, например:

$$2Cu(NO_3)_{2 \text{ K}} = 2CuO_{\text{K}} + 4NO_{2 \text{ F}} + O_{2 \text{ F}},$$

константа равновесия в строгом виде должна быть записана так:

$$K_p = \frac{a_{\text{CuO}} \cdot p_{\text{NO}_2}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{Cu(NO}_3)_2}^2},$$

где  $a_{\mathrm{Cu(NO_3)_2}}$  и  $a_{\mathrm{CuO}}$  – активности соответствующих соединений, которые равны единице, так как эти соединения в данном случае не растворяются друг в друге и не реагируют между собой, а образуют механическую смесь.

В этом случае константа равновесия для реакции термического разложения нитрата меди примет следующий вид:

$$K_p = p_{\text{NO}_2}^4 \cdot p_{\text{O}_2} .$$

3. Для гомогенных реакций, протекающих без участия газообразных веществ, например:

$$aA + bB \implies cC + dD$$
.

константа равновесия запишется:

$$K_c = \frac{[\mathbf{C}]^c \cdot [\mathbf{D}]^d}{[\mathbf{A}]^a \cdot [\mathbf{B}]^b}.$$

Условная запись [X] означает, что равновесная концентрация вещества X выражена в единицах моль/л.

В общем случае константа равновесия  $K_c$  должна быть выражена через активности (см. [4.39]) реагирующих веществ. Для идеальных растворов коэффициенты активности равны единице, и активности будут равны молярным концентрациям.

Уравнения [4.47] и [4.48] представляют собой одну из форм выражения **закона действующих масс**.

Подставив уравнения [4.47] и [4.48] в [4.46], получим:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p \tag{4.49}$$

И

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_c. \tag{4.50}$$

В связи с тем, что константа равновесия стоит под знаком логарифма, встает вопрос о её размерности. В выражениях для  $K_p$  и  $K_c$ , приведенных выше, размерности их определяется соотношением сумм (a+b) и (c+d). В случае равенства этих сумм константы не имеют размерности. Но это частный случай. В общем случае суммы не равны между собой и, следовательно, константы имеют размерность, а их численные значения будут изменяться с изменением выбора единиц измерения давления и концентрации. Логарифмировать величины, имеющие размерность, нельзя. Логарифмируемая величина должна быть безразмерной. Для получения безразмерных констант их вычисляют не в

абсолютных единицах, а в относительных  $^{54}$ . В этом случае величина константы равновесия не будет зависеть от выбора единиц измерения. Поэтому авторы придерживаются точки зрения, что константа равновесия является величиной *безразмерной*. Но на этот вопрос существует и другая точка зрения.

#### Факторы, влияющие на константу равновесия

- 1. Основным фактором, влияющим на константу равновесия, является природа реагирующих веществ. Под природой реагирующих веществ прежде всего понимают прочность химических связей в соединениях, так как в результате реакции происходит разрыв одних и образование других связей, что и определяет изменения энтальпии и энтропии данной реакции.
- 2. Другой фактор, определяющим значение константы равновесия *температура*. Константа экзотермической реакции уменьшается с возрастанием температуры, константа эндотермической реакции увеличивается.

Для получения зависимости константы равновесия от температуры объединим уравнения [4.32] и [4.49] для выражения изменения свободной энергии Гиббса в реакциях:

$$-RT\ln K_p = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0.$$
 [4.51]

Разделив обе части уравнения [4.51] на RT, получим:

$$lnK_p = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} .$$
[4.52]

В предположении, что  $\Delta_r H_T^0$  и  $\Delta_r S_T^0$  не зависят от температуры, а это допущение справедливо для относительно узкого интервала температур ( $100-200^\circ$ ), уравнение [4.52] легко привести к уравнению прямой. Если принять за у логарифм константы равновесия, а за x – обратную температуру, уравнение [4.53] принимает вид:

$$y = ax + b$$
,

где  $a = -\Delta_r H_T^0 / R$ , а  $b = \Delta_r S_T^0 / R$ .

Из аналитической геометрии следует, что a – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс: a = tg $\alpha$ , а b соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (рис. 29), отсюда:

$$\Delta_r H_T^0 = -R \cdot tg\alpha \tag{4.53}$$

И

$$\Delta_r S_T^0 = b \cdot R. ag{4.54}$$

<sup>54</sup> Эти единицы — доли атмосферы или доли концентрации, что достигается делением парциального давления компонента на 1 атм или концентрации компонента на 1 моль/л.

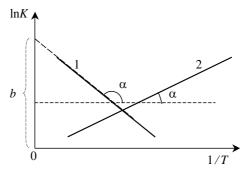


Рис. 29. Температурная зависимость константы равновесия

Прямая «1» на рис. 29 отражает зависимость константы равновесия от температуры для эндотермической реакции, а прямая «2» – для экзотермической реакции.

Таким образом, чтобы найти изменения энтальпии и энтропии реакции опытным путем, необходимо определить константы равновесия при различных температурах и построить соответствующий график. Для определения величины изменения энтальпии не имеет значения, в каких величинах выражаются парциальные давления, так как тангенс угла наклона прямой меняться не будет. Выбор единиц измерения повлияет лишь на параллельное смещение прямой. Он повлияет на величину «отсекаемого» отрезка на оси ординат, и основная ошибка будет в определении изменения энтропии.

# Смещение равновесия

Константа равновесия не зависит от парциальных давлений и концентраций реагирующих веществ. Их изменение влияет только на смещение *положения* равновесия и степень превращения веществ.

**Степень превращения вещества** — отношение количества вещества в равновесной смеси к исходному количеству этого вещества.

Если константа равновесия много больше единицы, то из уравнений [4.47] и [4.48] следует, что равновесие смещено в сторону прямой реакции, т. е. в сторону образования продуктов реакции. В этом случае говорят, что равновесие смещено *вправо*. Если константа равновесия много меньше единицы, то равновесие смещено в сторону исходных веществ, т. е. *влево*.

Так как для любой реакции имеется определенное значение константы равновесия при данной температуры, то говорить о необратимых реакциях некорректно. Речь может идти лишь о *практической* необратимости.

#### Признаки практической необратимости реакций

1) выделение газообразного вещества:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow;$$

2) выпадение осадка:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl;$$

3) образование плохо диссоциирующего вещества – неэлектролита или слабого электролита (в данном случае воды):

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O;$$

4) выделение большого количества энергии:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + Q$$

(последняя реакция протекает со взрывом).

Общим принципом смещения положения равновесия в системе является принцип Ле Шателье $^{55}$ :

Если на систему, находящуюся в состоянии **равновесия**, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая **компенсирует** это воздействие.

# Какие факторы могут смещать равновесие?

- а) При повышении *концентрации* одного из веществ равновесие смещается в сторону той реакции, которая уменьшает концентрацию этого вещества:
- б) При увеличении давления равновесие в системе сместится в сторону той реакции, в результате которой уменьшается объём системы (для реакций, протекающих с участием газообразных веществ в сторону той реакции, которая ведет к образованию меньших количеств газообразных веществ);
- в) Повышение *температуры* вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции.

Классическим примером, иллюстрирующим принцип Ле Шателье, является реакция синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{T, p, \text{ Kat.}} 2NH_3 + Q.$$

<sup>55</sup> Анри Луи Ле Шателье́ (8.10.1850 – 17.09.1936) – французский химик. Основные работы посвящены изучению металлургических и химико-технологических процессов. Ему принадлежит создание пирометра (1886 г.) и металлографического микроскопа (1897 г.). Принцип динамического равновесия, носящий сейчас его имя, Ле Шателье сформулировал в 1884 г.

В реакцию вступают 4 моля газообразных веществ, а образуются 2 моля, т. е. реакция сопровождается уменьшением количеств газообразных веществ (или уменьшением объёма, при условии постоянного давления). Следовательно, процесс получения аммиака надо проводить при высоком давлении.

Реакция является экзотермической — протекает с выделением тепла, поэтому этот процесс надо проводить при возможно более низкой температуре. Однако при низких температурах реакционные способности водорода и азота очень низки. Поэтому процесс проводят при некоторой оптимальной температуре и обязательно в присутствии катализатора. Катализатор не влияет на смещение положения равновесия, так как увеличивает скорости как прямой, так и обратной реакций. Он сокращает время достижения равновесия.

При условиях, используемых на практике: давление  $p \approx 30$  МПа, температура  $t \approx 500$ °C, катализатор — восстановленное железо, активированное оксидами  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ , CaO, — равновесная концентрация аммиака в газовой смеси составляет  $\sim 30$  %.

Обратите внимание, что увеличение общего давления привело к смещению положения равновесия, но при этом никак не повлияло на константу равновесия, которая при этом осталась неизменной. Изменилась лишь степень превращения веществ.

Проиллюстрируем связь между этими величинами на примере реакции диссоциации молекул галогенов на атомы:

$$\Gamma_{2\,\Gamma}$$
  $\Longrightarrow$   $2\Gamma_{\Gamma}$ 

Пусть начальное количество  $\Gamma_2$  равно  $N_0$  молекул, а степень превращения  $\eta$ , тогда равновесное количество молекул галогена будет равно  $N_0(1-\eta)$ , а количество образовавшихся атомов  $-2\eta N_0$ . Общее число частиц в равновесном состоянии составит  $N_0(1+\eta)$ . Мольная доля молекул галогена ( $\Gamma_2$ ) будет равна  $\frac{1-\eta}{1+\eta}$ , а атомов галогена ( $\Gamma$ )  $-\frac{2\eta}{1+\eta}$ . Из закона Дальтона следует, что общее

давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов, составляющих эту смесь. Зная общее давление газовой смеси и мольную долю каждого компонента, можно рассчитать парциальные давления газов, составляющих смесь:

$$p_{\Gamma_2} = p_{\text{общ.}} \frac{1-\eta}{1+\eta}$$
 и  $p_{\Gamma} = p_{\text{общ.}} \frac{2\eta}{1+\eta}$ .

Подставив полученные значения парциальных давлений в выражение для константы равновесия, получим:

$$K_{p} = \frac{p_{\Gamma}^{2}}{p_{\Gamma_{2}}} = \frac{4\eta^{2}(1+\eta) \cdot p_{\text{общ.}}^{2}}{(1+\eta)^{2} \cdot (1-\eta) \cdot p_{\text{общ.}}} = \frac{4\eta^{2}}{1-\eta^{2}} \cdot p_{\text{общ.}}$$
 [4.55]

Поскольку константа равновесия при постоянной температуре — величина постоянная, изменение общего давления будет приводить к изменению степени превращения. Для рассматриваемого случая это означает, что увеличение общего давления приведет к уменьшению степени диссоциации галогенов. Аналогичный вывод можно сделать, применив к данной системе принцип Ле Шателье.

Используя такой подход, можно получить аналогичную зависимость  $K_c$  от общего объёма:

$$K_c = \frac{4 \cdot \eta^2}{(1 - \eta^2) \cdot V_{\text{OOU}}}$$
 [4.56]

Выражения [4.55] и [4.56] справедливы только для случая диссоциации гомоядерных двухатомных молекул. Для диссоциации гетероядерных молекул, например, HI:

$$2HI_{\Gamma}$$
  $\longrightarrow$   $H_{2\Gamma} + I_{2\Gamma}$ 

зависимости  $K_p$  от общего давления и  $K_c$  от общего объема выглядят так:

$$K_p = \frac{\eta^2}{1 - \eta^2} p_{\text{общ.}}$$
 [4.57]

И

$$K_c = \frac{\eta^2}{(1 - \eta^2) \cdot V_{\text{offit}}}$$
 [4.58]

Иными словами, для каждой равновесной системы существует своё выражение, связывающее константу равновесия и общее давление (или общий объём).

# 4.4.6. Направление протекания реакций

Рассмотрим возможность самопроизвольного протекания химической реакции в зависимости от знака энтальпийного и энтропийного членов в выражении изменения свободной энергии. Если изменение свободной энергии  $\Delta G$  меньше нуля, то реакция протекает самопроизвольно. Если  $\Delta G=0$ , начальные и конечные состояния могут существовать в равновесии. Если же изменение свободной энергии больше нуля, самопроизвольно протекает обратная реакция. А так как, согласно уравнению [4.32], изменение свободной энергии выражается через изменения энтальпии и энтропии (в предположении, что они не зависят от температуры), то их знаки будут определять знак  $\Delta G$ . В ниже рассмотренных примерах принимается, что парциальные давления всех газообразных участников реакций равны по одной атмосфере, т. е.  $\Delta G_{_{\Gamma}} = \Delta G_{_{\Gamma}}^{\circ}$ . В этом случае можно использовать в расчётах стандартные изменения энтальпии и энтропии. Возможны четыре случая.

**Первый:** когда *изменение* э*нтальпии*  $\Delta H$  отрицательно, а *изменение* э*нтропии*  $\Delta S$  положительно, то изменение свободной энергии  $\Delta G$  отрицательно. Такие реакции самопроизвольно протекают в прямом

направлении. Примером может служить реакция горения черного пороха, которая протекает по следующему суммарному уравнению:

$$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S.$$
   
 Таблица 17   
 Энтальпии образования и энтропии участников реакции

Вещество	$\Delta_{\!f}\!H^{0}_{298},$ кДж $/$ моль	$S_{298}^{0}$ , Дж/(моль $\cdot$ К)	
KNO <sub>3</sub>	- 492,17	132,93	
С гр.	0	5,74	
S ромб.	0	31,88	
$N_2$	0	191,5	
CO <sub>2</sub>	- 393,51	213,6	
K <sub>2</sub> S	- 387,3	113,0	

Для этой реакции (табл. 17):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298,N_2}^0 + 3 \Delta_f H_{298,CO_2}^0 + \Delta_f H_{298,K_2S}^0 - 2 \Delta_f H_{298,KNO_3}^0 - 3 \Delta_f H_{298,C}^0 - \Delta_f H_{298,S}^0 =$$

$$= 0 + 3 \cdot (-393,51) + (-387,3) - 2 \cdot (-492,71) - 0 - 0 = -582,41 \text{ кДж},$$

a

$$\Delta_{r}S = S_{298,N_{2}}^{0} + 3S_{298,CO_{2}}^{0} + S_{298,K_{2}S}^{0} - 2S_{298,KNO_{3}}^{0} - 3S_{298,C}^{0} - S_{298,S}^{0} = = 191,5 + 3 \cdot 213,6 + 113 - 2 \cdot 132,93 - 3 \cdot 5,74 - 31,88 = 630,34$$
 Дж/К. Следовательно,

$$\Delta_r G_{298}^0 = -582,41 - 298 \cdot 630,34 \cdot 10^{-3} = -770,25$$
 кДж < 0,

и реакция протекает самопроизвольно.

Второй: когда изменение энтальнии положительно, а изменение энтропии отрицательно. Эти реакции в прямом направлении самопроизвольно не идут, самопроизвольно протекает обратная реакция. В качестве примера приведем реакцию термического разложения хлороводорода на простые вещества:

$$2HCl_{\Gamma} = H_{2\Gamma} + Cl_{2\Gamma}$$
.

Изменение энтальпии этой реакции равно  $-2\Delta_f H^0_{298,\,\mathrm{HCl}}$  и составляет  $-2\cdot(-92,3)=184,6$  кДж. Изменение энтропии равно:

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298, \text{H}_2}^0 + S_{298, \text{Cl}_2}^0 - 2S_{298, \text{HCl}}^0 = 130,6 + 223 - 2 \cdot 186,7 = -19,8 \ \text{Дж/K};$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = 184,6 - 298 \times (-19,8) \times 10^{-3} = 190,5 \ \text{кДж} > 0.$$

**Третий:** когда как *изменение энтальпии*, так и *энтропии* отрицательны. В этом случае направление самопроизвольного процесса определяется температурой. При низкой температуре самопроизвольно идёт прямая реакция, так как по абсолютной величине изменение энтальпии больше произведения температуры на изменение энтропии в этих условиях. Например, в реакции образования хлорида аммония из газообразных хлороводорода и аммиака:

$$\begin{aligned} \text{NH}_{3,\text{r}} + \text{HCl}_{\text{ r}} & \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{ R}} \\ \Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298, \text{ NH}_4\text{Cl}}^0 - \Delta_f H_{298, \text{HCl}}^0 - \Delta_f H_{298, \text{ NH}_3}^0 = \\ & = -315, 4 - (-92, 3) - (-46, 2) = -176, 9 \text{ кДж}; \\ \Delta_r S &= S_{298, \text{ NH}_4\text{Cl}} - S_{298, \text{ NH}_3} - S_{298, \text{ HCl}} = \\ &= 94, 6 - 192, 5 - 186, 7 = -284, 6 \text{ кДж}; \\ \Delta_r G_{298}^0 &= -176, 9 - 298 \times (-284, 6) \times 10^{-3} = -92, 1 \text{ кДж} < 0; \\ \Delta_r G_{1000}^0 &= -176, 9 - 1000 \times (-284, 6) \times 10^{-3} = 107, 7 \text{ кДж} > 0. \end{aligned}$$

Так как при равновесии изменение свободной энергии равно нулю ( $\Delta G=0$ ), то температура, при которой система находится в равновесии, равна

$$T = \frac{\Delta_r H_T^0}{\Delta_r S_T^0},\tag{4.59}$$

И

$$T = \frac{176.9}{284.6 \times 10^{-3}} = 621.6 \text{ K}.$$

**Четвёртый:** когда *изменения энтальпии* и э*нтропии* положительные. Направление реакции также зависит от температуры: при низкой температуре самопроизвольно будет протекать обратная реакции, а при высокой – прямая. Это характерно для реакций диссоциации:

$$N_2O_4_{\Gamma} = 2NO_2_{\Gamma}$$
.

Для данной реакции  $\Delta_r H_{298}^0 = 57,3$  кДж;  $\Delta_r S_{298}^0 = 176,6$  Дж/К и  $\Delta_r G_{298}^0 = 4,7$  кДж. Температура, при которой устанавливается состояние равновесия: T = 324,5 К. Ниже этой температуры самопроизвольно протекает реакция димеризации, а выше – реакция диссоциации.

# После изучения § 4.4 вы должны

- знать формулировки и физический смысл законов термодинамики;
- знать обозначения и физический смысл таких функций состояния, как энтропия, свободная энергия Гиббса;

- использовать закон Гесса для расчета функций состояния;
- понимать, что направление и глубина протекания химических процессов зависят от природы и состояния их участников и от условий (в частности, температуры, давления, концентраций веществ);
- уметь записывать выражение для константы равновесия (закон действующих масс) любой химической реакции;
- использовать принцип Ле Шателье, чтобы определять направление смещения химического равновесия;
- предсказывать направление протекания процесса на основании расчета изменения свободной энергии Гиббса.

#### Задачи с разбором

1. Предскажите знак изменения энтропии в реакциях:

a) 
$$CaO_{\kappa} + CO_{2z} = CaCO_{3\kappa}$$
;  
6)  $2H_2O_z = 2H_{2z} + O_{2z}$ .

Энтропию можно наглядно представить как меру хаоса в системе. Рассмотрим реакцию а). Согласно [4.25]:

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

Молярный объём газа больше молярного объёма твёрдого вещества, следовательно:

$$V_1 > V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} < 1 \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \Rightarrow \Delta_r S_{298}^0 < 0.$$

*Ответ*:  $\Delta_r S_{298}^0 < 0$ .

Рассмотрим реакцию б). В левой части уравнения -2 моля газообразных веществ, а в правой -3 моля. Следовательно:

$$V_1 < V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} > 1 \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \Rightarrow \Delta_r S_{298}^0 > 0.$$

*Omeem*:  $\Delta_r S_{298}^0 > 0$ .

**2.** Протекает ли самопроизвольно при стандартных условиях процесс

$$3Cl_{2z} + O_{3z} = 3Cl_2O_z?$$

Для ответа воспользуйтесь справочными данными:

	Cl <sub>2</sub> O	$Cl_2$	<i>O</i> <sub>3</sub>
$\Delta_f H_{298}^{0}$ , кДж/моль	76,1	0	142,5
$S^{0}_{298}$ , Дж/К моль	266,3	222,8	238,7

Вычислим  $\Delta_r H_{298}^0$  данной реакции по закону Гесса, вычтя из  $\Delta_f H_{298}^0$  продуктов  $\Delta_f H_{298}^0$  реагентов, умноженные на соответствующие коэффициенты:

$$\Delta_r H_{298}^{\ 0} = 3 \Delta_f H_{298}^{\ 0} \ (\text{Cl}_2\text{O}) - 3 \Delta_f H_{298}^{\ 0} \ (\text{Cl}_2) - \Delta_f H_{298}^{\ 0} \ (\text{O}_3) =$$
 =  $3.76,1-3.0-142,5=85,8$  кДж/моль.

Таким же образом вычислим  $\Delta_{r} S_{298}^{\,0}$ :

$$\Delta_r S_{298}^0 = 3 S_{298}^0 \text{ (Cl}_2\text{O}) - 3 S_{298}^0 \text{ (Cl}_2\text{)} - S_{298}^0 \text{ (O}_3\text{)} =$$
  
= 3·266,3 - 3·222,8 - 238,7 = -108,2 Дж/моль·К.

Можно заметить, что поскольку реакция невыгодна как с энергетической ( $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ ), так и с энтропийной точки зрения ( $\Delta_r S_{298}^0 < 0$ ), то она не будет протекать ни при каких температурах. Однако в качестве доказательства можно вычислить  $\Delta_c G_{208}^0$ :

$$\Delta_{r}G_{208}^{0} = \Delta_{r}H_{208}^{0} - T \cdot \Delta_{r}S_{208}^{0} =$$

 $= 85,8\cdot1000$  Дж/моль  $- 298\cdot(-108,2)$  Дж/моль = 118043,6 Дж/моль.

 $\Delta_{r}G_{298}^{0} > 0$ , следовательно, реакция не идет самопроизвольно.

Ответ: Реакция не идет самопроизвольно.

3. Запишите выражение для константы равновесия реакции

$$C + 2Br_2 \longrightarrow CBr_4$$
.

В числителе выражения для константы равновесия стоят молярные концентрации  $^{56}$  продуктов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе — концентрации реагентов.

$$K = \frac{[CBr_4]}{[C][Br_2]^2} \cdot$$

$$K = \frac{a(CBr_4)}{a(C) \cdot a(Br_2)^2} \cdot$$

Поскольку активность твёрдой фазы равна 1, то выражение преобразуется в:

$$K = \frac{a(CBr_4)}{a(Br_2)^2}.$$

 $<sup>^{56}</sup>$  Строго говоря, мы должны использовать в выражении для константы равновесия не концентрации веществ, а их активности:

Однако концентрация углерода – постоянная величина, т. к. это твёрдое вещество. Концентрации твёрдых веществ не записываются в выражение для константы равновесия. Следовательно, итоговое выражение:

$$K = \frac{[CBr_4]}{[Br_2]^2} \cdot$$

4. Как повлияет повышение давления на равновесие в системе

$$C + CO_2 \implies 2 CO$$
?

Запишем константу равновесия, помня, что концентрация<sup>57</sup> углерода (твёрдого вещества) постоянна:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}.$$

Концентрация каждого газообразного вещества пропорциональна давлению. Значит, чтобы при увеличении давления константа сохранила постоянное значение, концентрации продуктов должны уменьшиться, а концентрации реагентов — возрасти. То есть равновесие должно сместиться влево (в сторону обратной реакции).

Для ответа можно также воспользоваться принципом Ле Шателье: при воздействии на находящуюся в равновесии систему какого-либо фактора, влияющего на равновесие, равновесие сдвигается в ту сторону, где эффект воздействия уменьшится. Повышение давления будет смещать равновесие в ту сторону, где меньше объём веществ (меньше количество газов), т. е. смещать равновесие влево.

**5.** Как сместится равновесие жидкая вода — лёд при увеличении давления? Как изменится при этом температура замерзания воды?

Вода при замерзании расширяется, и лёд имеет меньшую плотность, чем вода. По принципу Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объёма, т. е. в нашем случае в сторону жидкой воды. Поэтому при 0°С вода не будет замерзать. Чтобы добиться замерзания воды при повышенном давлении, температуру нужно понизить.

**6**\*. Смешали угарный газ СО и хлор. В системе

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

установилось равновесие при концентрациях [CO] = 0,3 моль/л,  $[Cl_2] = 0,3$  моль/л,  $[COCl_2] = 0,5$  моль/л. Найдите константу равновесия и начальные концентрации веществ.

$$K = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2) \cdot 1} = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} \cdot$$

 $<sup>^{57}</sup>$  Или, более точно: помня, что активность твёрдой фазы равна 1:

Запишем выражение для константы равновесия и подставим значения равновесных концентраций:

$$K = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = \frac{0.5}{0.3 \cdot 0.3} = 5.56.$$

В начальный момент продукт реакции отсутствовал. По уравнению реакции, если в системе образовалось 0,5 моль  $COCl_2$ , должно было прореагировать по 0,5 моль CO и  $Cl_2$ . Значит, начальные концентрации CO и хлора:

$$c({
m CO})=[{
m CO}]+0.5=0.3+0.5=0.8$$
 моль/л;  $c({
m Cl}_2)=[{
m Cl}_2]+0.5=0.3+0.5=0.8$  моль/л.

*Ответ*: K = 5,56;  $c(CO) = c(Cl_2) = 0,8$  моль/л.

 $7^*$ . Смешали по три моля веществ A, B, C. После установления равновесия

$$2A \implies B + C$$

в системе обнаружили 4 моля вещества С. Рассчитайте константу равновесия.

#### Составим таблицу:

	A	В	С
было	3 моля	3 моля	3 моля
прореагировало	х моль		
образовалось		0,5х моль	0,5х моль
стало	3-x	3 + 0.5x	3 + 0.5x = 4

Решим уравнение 3 + 0.5x = 4, получим x = 2.

Тогла:

A		В	C	
Стало	3 - 2 = 1	3 + 0.5x = 4	4	

Подставим эти значения в выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{[B][C]}{[A]^2} = \frac{4 \cdot 4}{1^2} = 16.$$

Ответ: 16.

**8\*.** Имеется смесь оксида углерода (II) и хлора, которая легче кислорода. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался фосген с выходом 60 %, в результате чего смесь стала тяжелее кислорода. Определите области возможных объёмных концентраций хлора в исходной и конечной смесях.

Пусть в смеси было x моль CO и y моль хлора. Тогда, с учетом молярных масс этих веществ, неравенство для плотности по кислороду запишется так:

$$\frac{28x + 71y}{x + y} < 32$$

Решив его, получим:

$$9,75y < x.$$
 (1)

Следовательно, СО в избытке, и расчет следует вести по хлору (должно прореагировать у моль хлора).

В системе идет реакция

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$
.

Т. к. фосген образовался не со 100 %-ным выходом, а с 60 %-ным, то прореагировало не y моль, а 0,6y моль.

	CO	Cl <sub>2</sub>	COCl <sub>2</sub>
было	x	у	
прореагировало	0,6y	0,6y	
образовалось			0,6y
стало	x - 0.6y	0,4y	0,6y

Всего в системе x - 0.6y + 0.4y + 0.6y = x + 0.4y моль веществ. Теперь неравенство для плотности по кислороду запишется так:

$$\frac{99 \cdot 0.6y + 28(x - 0.6y) + 71 \cdot 0.4y}{x + 0.4y} > 32$$

Решая неравенство, получим:

$$14,55y > x.$$
 (2)

Перепишем оба неравенства (1) и (2), учтя, что x + y = 1, и x = 1 - y:

0,064 < y < 0,093 — область исходных концентраций хлора.

Конечная концентрация хлора составляет 0,4у, т. е.:

$$0,026 < 0,4y < 0,037$$
 — область конечных концентраций хлора.

*Ответ*: исходная концентрация 0,064 <  $\chi$  < 0,093, конечная концентрация 0,026 <  $\chi$  < 0,037.

9\*. Вычислите константу равновесия

$$PCl_{5c} \implies PCl_{3c} + Cl_{2c}$$

при стандартных условиях и 298 К, воспользовавшись справочными данными:

	$Cl_2$	PCl <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub>
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль		-279	-592
$S^{0}_{298}$ , Дж/К моль	223	312	324

Запишем связь константы равновесия и  $\Delta_r G_{298}^0$ :

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT}}$$

Сначала необходимо вычислить  $\Delta_r G_{298}^0$ .

$$\begin{split} \Delta_{r}H_{298}^{0} &= \Delta_{f}H_{298}^{0} \text{ (PCl}_{3}) + \Delta_{f}H_{298}^{0} \text{ (Cl}_{2}) - \Delta_{f}H_{298}^{0} \text{ (PCl}_{5}) = \\ &= -279 + 0 - (-592) = 313 \text{ кДж/моль.} \\ \Delta_{r}S_{298}^{0} &= S_{298}^{0} \text{ (PCl}_{3}) + S_{298}^{0} \text{ (Cl}_{2}) - S_{298}^{0} \text{ (PCl}_{5}) = \\ &= 312 + 223 - 324 = 211 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K.} \\ \Delta_{r}G_{298}^{0} &= \Delta_{r}H_{298}^{0} - T \cdot \Delta_{r}S_{298}^{0} = \end{split}$$

= 313.1000 Дж/моль - 298.211 Дж/моль = 250122 Дж/моль.

Подставим вычисленное значение в выражение для константы равновесия:

$$K = e^{-\frac{250122}{8,31\cdot298}} = e^{-101} = 1,37\cdot10^{-44}.$$

Видно, что равновесие настолько сильно смещено в сторону реагентов, что реакцию можно считать практически не протекающей. Об этом нам говорит и положительное значение  $\Delta_{_{r}}G_{298}^{_{0}}$ . Но в равновесной системе трихлорид фосфора и хлор в малых концентрациях всё же будут присутствовать.

# Задачи для самостоятельного решения

1. Предскажите знак изменения энтропии в реакциях:

a) 
$$CaO_{\kappa} + H_{2}O_{**} = Ca^{2+}_{p} + 2OH_{p}^{-};$$
  
6)  $NH_{3 \Gamma} + HCl_{\Gamma} = NH_{4}Cl_{\kappa};$   
B)  $CaO_{\kappa} + H_{2}O_{\Gamma} = Ca(OH)_{2 \kappa};$   
 $\Gamma$ )  $N_{2}O_{4 \Gamma} = 2NO_{2 \Gamma}.$ 

2. Протекает ли самопроизвольно в стандартных условиях процесс

$$C_{rp.} + CO_{2r} = 2CO_{r}$$

если для этого процесса  $\Delta_r H_{298}^0 = 174$  кДж,  $\Delta_r S_{298}^0 = 176$  Дж/К? В каком температурном интервале возможен этот процесс?

3. Запишите выражение для константы равновесия реакции:

a) 
$$CO_{2\Gamma} \longrightarrow C_{caжa} + O_{2\Gamma};$$
  
6)  $3O_{2\Gamma} \longrightarrow 2O_{3\Gamma};$   
B)  $LiH_{\kappa} \longrightarrow Li_{\kappa} + H_{2\Gamma};$   
 $\Gamma$ )  $CaO_{\kappa} + CO_{2\Gamma} \longrightarrow CaCO_{3\kappa}.$ 

**4.** Равновесие какой реакции можно сместить в сторону прямой реакции увеличением концентрации иода?

$$\begin{array}{ccccc} a) \ H_{2\ \Gamma} + I_{2\ \Gamma} & \longrightarrow & 2HI_{\Gamma}; \\ 6) \ H_{2\ \Gamma} + I_{2\ TB} & \longrightarrow & 2HI_{\Gamma}; \\ B) \ Cl_{2\ \Gamma} + 2KI_{\kappa} & \longrightarrow & I_{2\ \Gamma} + 2KCl_{\kappa}; \\ \Gamma) \ Cl_{2\ \Gamma} + 2KI_{p} & \longrightarrow & I_{2\ \Gamma} + 2KCl_{p}. \end{array}$$

**5.** Равновесие какой реакции можно сместить в сторону обратной реакции увеличением концентрации фосфора?

a) 
$$2P_r + 3PCl_{5r} \longrightarrow 5PCl_{3r}$$
;  
6)  $5PCl_{3r} \longrightarrow 2P_r + 3PCl_{5r}$ ;  
B)  $2P_{KP} + 3PCl_{5r} \longrightarrow 5PCl_{3r}$ ;  
r)  $5PCl_{3r} \longrightarrow 2P_{KP} + 3PCl_{5r}$ .

**6.** Как повлияет уменьшение давления на равновесие следующих реакций?

a) 
$$2NH_{3\Gamma} \longrightarrow N_{2\Gamma} + 3H_{2\Gamma};$$
  
b)  $Fe_{\kappa} + CO_{2\Gamma} \longrightarrow FeO_{\kappa} + CO_{\Gamma};$   
b)  $3O_{2\Gamma} \longrightarrow 2O_{3\Gamma};$   
c)  $NO_{\Gamma} + SO_{3\Gamma} \longrightarrow NO_{2\Gamma} + SO_{2\Gamma}.$ 

**7.** Как повлияет рост температуры на равновесие следующих реакций?

а) 
$$C_{\text{гр.}} + O_{2\,\Gamma}$$
  $\longrightarrow$   $CO_{2\,\Gamma} + 393,5 \text{ кДж};$   
б)  $C_2H_{2\,\Gamma}$   $\longrightarrow$   $2C_{\text{сажа}} + H_{2\,\Gamma} - 226,7 \text{ кДж};$   
в)  $3O_{2\,\Gamma}$   $\longrightarrow$   $2O_{3\,\Gamma} - 290 \text{ кДж};$   
 $\Gamma$ )  $PCl_{3\,\Gamma} + Cl_{2\,\Gamma}$   $\longrightarrow$   $PCl_{5\,\Gamma} + 137 \text{ кДж}.$ 

**8.** Перечислите все факторы, которые приводят к смещению влево равновесия следующих реакций:

a) 
$$2P_{\text{Kp.}} + 3H_{2\Gamma} \longrightarrow 2PH_{3\Gamma} - Q;$$
  
6)  $H_{2\Gamma} + Cl_{2\Gamma} \longrightarrow 2HCl_{\Gamma} + Q;$   
B)  $2S_{\text{pom6.}} + Cl_{2\Gamma} \longrightarrow S_2Cl_{2\#} + Q;$   
 $\Gamma$ )  $6CO_{2\Gamma} + H_2O_{\#} \longrightarrow C_6H_{12}O_{6\#} + 6O_{2\Gamma} - Q.$ 

- **9.** Как сместится равновесие жидкая вода пар при увеличении давления? Как изменится при этом температура кипения воды?
  - 10. Вычислите константу равновесия реакции

$$2NO_{2r} \implies 2NO_r + O_{2r}$$

если равновесные концентрации веществ составляют:  $[NO_2] = 0.03$  моль/л, [NO] = 0.09 моль/л,  $[O_2] = 0.20$  моль/л. Какими были начальные концентрации веществ, если в начальный момент в системе присутствовали только NO и  $O_2$ ?

11. Вычислите константу равновесия реакции

$$N_{2r} + O_{2r} \implies 2NO_r$$

если равновесные концентрации веществ составляют: [NO] = 0.09 моль/л, [N<sub>2</sub>] = 0.03 моль/л, [O<sub>2</sub>] = 0.20 моль/л. Какими были начальные концентрации веществ, если в начальный момент в системе присутствовали только N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>?

**12\*.** При некоторой температуре равновесные концентрации в системе

составляли: [NO] = 0.02 моль/л,  $[Cl_2] = 0.03$  моль/л, [NOCl] = 0.01 моль/л. Каким будет направление процесса при быстром смешении реагентов в концентрациях, равных для всех веществ 0.01 моль/л при той же температуре?

 $13^*$ . При температурах 800 и 600 К константы равновесия реакции

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

равны, соответственно,  $1\cdot 10^{52}$  и  $5\cdot 10^{69}$ . Найдите  $\Delta_r H$  этой реакции. Это экзо- или эндотермическая реакция?

14\*. Вычислите константу равновесия

a) 
$$AsCl_{3r} + Cl_{2r} \longrightarrow AsCl_{5r}$$
;  
6)  $PCl_{3r} + Cl_{2r} \longrightarrow PCl_{5r}$ 

при стандартных условиях, если:

	AsCl <sub>3</sub>	AsCl <sub>5</sub>	Cl <sub>2</sub>	PCl <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub>
$\Delta_f H_{298}^{0}$ , кДж/моль	-299	-500		-279	-592
$S^{0}_{298}$ , Дж/К·моль	340	327	223	312	324

- **16\*.** Вычислите константу равновесия термической диссоциации молекул а) брома, б) иода при  $1000~\rm K$ , если степень термической диссоциации составляет для брома  $2,3\cdot 10^{-3}$ , для иода  $2,8\cdot 10^{-2}$ .
- **17\*.** Имеется смесь азота и водорода, которая на 5% легче гелия. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался аммиак, в результате чего смесь стала тяжелее гелия при тех же условиях. Рассчитайте область допустимых значений для выхода реакции.
- $18^*$ . Смешали по три моля веществ A, B, C. После установления равновесия

$$A + B \implies 2C$$

в системе обнаружили 5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия.

# Основы химической кинетики

В предыдущем разделе (§ 4.4) были сформулированы критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Но это не означает, что, если реакция с точки зрения термодинамики может идти самопроизвольно, то она мгновенно осуществится. Примером может служить существование человека в окружающей среде. Человеческие ткани в основном состоят из различных органических соединений. Процесс взаимодействия почти любого органического соединения с кислородом является самопроизвольным процессом с точки зрения термодинамики. Но человек на воздухе не сгорает, а существует достаточно долгое время, обеспечивая свое существование за счет реакций постепенного окисления органических соединений. В то же время процесс сгорания природного газа протекает достаточно быстро, а некоторые реакции сопровождаются взрывами, т. е. выделением большого количества энергии в доли секунды. Иными словами, существует какой-то другой барьер протекания химических реакций, помимо термодинамического.

**Химическая кинетика** – это наука, изучающая скорости и механизмы химических реакций.

Под механизмом реакции понимают последовательность протекания промежуточных стадий реакции, в результате которой происходит образование конечных веществ.

Все химические реакции имеют сложный механизм, элементарные реакции крайне редки. Уравнение реакции практически никогда не отражает её механизм, а скорость протекания реакции в этом случае определяется скоростью лимитирующей стадии.

**Лимитирующая стадия** — самая медленная стадия в механизме реакции, определяющая её скорость.

Простая (элементарная) реакция – реакция, проходящая в одну стадию.

# 5.1. Скорость химической реакции

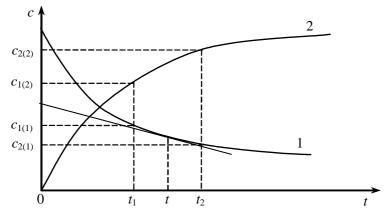
Запишем уравнение элементарной химической реакции в общем виде:

$$a A + b B = d D + e E$$
,

где A, B — исходные вещества, D, E — продукты реакции, строчными буквами (a, b, d, e) обозначены стехиометрические коэффициенты.

Напомним, что реакция, протекающая слева направо и отражающая процесс взаимодействия исходных веществ, называется **прямой** реакцией. Реакция, идущая в обратном направлении, называется **обратной**.

Построим график, на оси ординат которого отложим концентрацию одного (любого) из компонентов системы, а на оси абсцисс – время (рис. 30).



**Рис. 30**. Зависимость концентраций одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов реакции (2) от времени

По мере протекания химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются. Выберем два момента времени  $t_1$  и  $t_2$ . Им будут соответствовать концентрации  $c_1$  и  $c_2$ .

Скорость химической реакции за данный интервал времени при постоянном объёме системы определяется как изменение концентрации любого из веществ в единицу времени. Математически можно выразить так:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \,. \tag{5.1}$$

Если скорость реакции определять по одному из исходных веществ, то мы получим отрицательное значение, т. к.  $c_{2(1)} < c_{1(1)}$ . Но это не означает, что скорость реакции отрицательная величина, чего не может быть по физическому смыслу. Знак «минус» в выражении для скорости реакции показывает, что концентрация исходного вещества во времени уменьшается. В то же время скорость реакции, определяемая по продукту, будет со знаком «плюс», т. к. концентрация продукта увеличивается.

Уравнение [5.1] определяет среднюю скорость реакции за выбранный *промежуток времени*. Если выбрать другой временной интервал, то ему будет соответствовать другая средняя скорость. Исследователя же интересует «истинная скорость» реакции в данный *момент* времени. К ее получению можно приблизиться, уменьшая временной интервал.

**Истинная скорость реакции** равна пределу отношения изменения концентрации к промежутку времени при  $\Delta t \to 0$ :

$$V = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{dc}{dt}.$$
 [5.2]

Этот предел равен производной, которую можно найти как *тангенс* угла наклона касательной в точке, соответствующей данному моменту времени. Поэтому истинную скорость называют еще и **мгновенной**.

Очевидно, что это определение не однозначно. Если определять скорость реакции по концентрациям различных веществ, мы получим разные результаты. Поэтому необходимо указывать, по какому из веществ была определена скорость реакции.

Изменения концентраций участников реакции пропорциональны друг другу, так как количества исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции. Для реакции

$$a A + b B = d D + e E$$

выполняется следующее соотношение:

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{e} \cdot \frac{d[E]}{dt}$$

Из этого соотношения следует, что скорость реакции может быть определена по изменению концентрации любого участника реакции. Если V – скорость реакции в целом, то соблюдается соотношение:

$$V = \frac{1}{a}V_{A} = \frac{1}{b}V_{B} = \frac{1}{d}V_{D} = \frac{1}{e}V_{E},$$
 [5.3]

где  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_D$ ,  $V_E$  — скорости реакции по веществам A, B, D и E.

# После изучения § 5.1 вы должны

- различать понятия «средняя скорость реакции» и «истинная скорость реакции»;
- уметь определять и сравнивать скорость реакции по концентрациям различных веществ.

#### Задачи с разбором

- 1. Какие из этих величин являются скоростью:
- а) масса апельсинов, съеденных школьником за час;
- б) количество звёзд, образовавшихся в галактике за миллион лет;
- в) количество метров, отделяющих комнату от столовой;
- г) объем воды, прошедший через сечение трубы за минуту?

Скорость — это изменение некоторой величины во времени. Из перечисленных не является скоростью только величина, указанная в п. в).

2. Определите среднюю скорость химической реакции между азотом и водородом, если через 30 секунд после начала реакции молярная концентрация аммиака была равна 0,25 моль/л, а через 95 секунд стала равна 0,64 моль/л.

Найдем изменение концентраций:

$$\Delta C = 0.64 - 0.25 = 0.39 \text{ моль/л}.$$

Найдем изменение времени:

$$\Delta t = 95 - 30 = 65 \text{ c}.$$

Средняя скорость реакции

$$V = \Delta C/\Delta t = 0.39/65 = 0.006$$
 моль/л·с.

Ответ: 0,006 моль/л⋅с.

3. Истинная скорость по аммиаку прямой реакции

$$3H_2 + N_2 \implies 2NH_3$$

в некоторый момент времени составила 0,6 моль/л с. Чему были равны в этот момент скорости реакции по водороду и, азоту?

Согласно уравнению реакции:

$$-\frac{1}{3} \cdot \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{1}{1} \cdot \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NH_3]}{dt}$$

Скорость по аммиаку, согласно условию:

$$V(NH_3) = \frac{d[NH_3]}{dt} = 0,6$$
 моль/л·с.

Тогда

$$V\left(\mathrm{H}_{2}\right)=-\dfrac{d[H_{2}]}{dt}=\dfrac{3}{2}\cdot\dfrac{d[NH_{3}]}{dt}=\dfrac{3}{2}\cdot0,6=0,9$$
 моль/л·с; 
$$V\left(\mathrm{N}_{2}\right)=-\dfrac{d[N_{2}]}{dt}=\dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{d[NH_{3}]}{dt}=\dfrac{1}{2}\cdot0,6=0,3$$
 моль/л·с.

Ответ: 0,9 моль/л·с по водороду; 0,3 моль/л·с по азоту.

#### Задачи для самостоятельного решения

- 1. Какие из величин являются скоростью?
- а) число столбов между двумя железнодорожными станциями;
- б) масса угля, отгруженного за смену;
- в) количество знаков, печатаемых за 1 минуту;
- г) время, за которое катер пройдёт 200 м;
- д) число оборотов секундной стрелки в минуту;
- е) объём сточных вод, сливаемых в реку за сутки;
- ж) масса алюминия, выделившаяся на катоде;
- з) количество часов, за которое выделится на катоде 1 т алюминия.
- 2. Скорость химической реакции характеризует:
- 1) изменение количеств веществ за единицу времени в единице объёма или единице площади;
  - 2) время, за которое заканчивается химическая реакция;
- 3) число структурных единиц вещества, вступивших в химическую реакцию;
- 4) движение молекул или ионов реагирующих веществ относительно друг друга.
- **3.** В результате некоторой реакции в единице объёма в единицу времени образовалось 4,5 г воды, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 5,1 г сероводорода. Какая из реакций идёт с большей скоростью? Ответ мотивируйте.
- **4.** В результате некоторой реакции в единице объёма в единицу времени образовалось 10 г бромоводорода, а в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 10 г иодоводорода. Какая из реакций идёт с большей скоростью? Ответ мотивируйте.
  - 5. Истинная скорость по аммиаку реакции

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

в некоторый момент времени составила 0.8 моль/л·с. Чему были равны в этот момент скорости реакции по кислороду, азоту, воде?

6. Истинная скорость по пропану реакции

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

в некоторый момент времени составила 0,03 моль/л·с. Чему были равны в этот момент скорости реакции по кислороду, углекислому газу, воде?

## 5.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от условий, в которых она протекает. Рассматриваемые ниже факторы, влияющие на скорость протекания реакций, относятся к гомогенным реакциям.

## 5.2.1. Влияние природы реагентов

Натрий быстрее взаимодействует с водой, чем кальций, а магний — еще медленнее кальция. Водород реагирует с кислородом очень быстро (часто со взрывом), а азот с кислородом — крайне медленно и лишь в жестких условиях (электрический разряд, высокие температуры). Это иллюстрирует влияние природы реагентов на скорость реакции.

Под «природой реагентов» понимают тип химических связей в реагентах, прочность этих связей. Ведь, чтобы молекула прореагировала, связи в ней необходимо разорвать. Если реагент — вещество немолекулярного строения (ионный или атомный кристалл), «природа» определяется прочностью кристаллической решётки.

Для молекул сложной формы важно и то, как они взаимно расположены при соударении. Так, если соударение слева на рис. 31 приведёт к реакции, то справа – нет, с какой бы силой оно ни осуществилось.

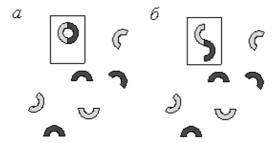


Рис. 31. Варианты взаимного расположения молекул при столкновении

Иначе говоря, есть еще один фактор, влияющий на скорость реакции — **стерический**, или **геометрический фактор**. Обычно его влияние также учитывается в константе скорости реакции как «природа реагентов».

# 5.2.2. Влияние концентрации реагентов

Необходимым (но не достаточным) условием для того, чтобы молекула A прореагировала с молекулой B, является столкновение этих молекул. Вероятность столкновения двух молекул в данной точке пространства равна произведению вероятностей, что каждая молекула окажется в данной точке. Поэтому вероятность столкновения молекул

напрямую зависит от количества молекул в единице объёма, а оно определяется концентрациями реагирующих веществ (рис. 32).

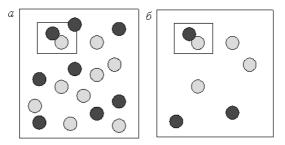


Рис. 32. Влияние концентрации на вероятность столкновений молекул

Вероятность столкновения двух молекул равна произведению вероятностей нахождения каждой из молекул в точке столкновения. Отсюда следует основной постулат химической кинетики $^{58}$ :

Скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, указывающих стехиометрические коэффициенты (т. е. количество молекул данного сорта, участвующих в реакции).

Элементарная реакция — реакция, протекающая в одну стадию, механизм которой выражается стехиометрическим уравнением, записываемым так, чтобы перед формулами реагентов коэффициенты были минимальными целыми числами.

Зависимость скорости элементарной прямой химической реакции:

$$a A + b B = d D + e E$$

от концентраций реагирующих веществ описывается следующим уравнением:

$$V = k \cdot [\mathbf{A}]^a \cdot [\mathbf{B}]^b, \tag{5.4}$$

0

<sup>58</sup> Сформулирован в 1865 г. Николаем Николаевичем Бекетовым (1.01.1827 — 30.11.1911) — основателем русской школы физико-химиков, академиком Петербургской АН. Бекетов организовал первую в России термохимическую лабораторию, открыл способ восстановления металлов из оксидов, названный алюминотермией. Постулат также независимо был сформулирован в 1867 г. К.М. Гульдбергом и П. Вааге.

Иногда основной закон химической кинетики называют законом действующих масс. Раньше термин «действующая масса» означал концентрацию, и такое же название носят еще несколько законов, связанных с концентрационными зависимостями. Поэтому мы не рекомендуем употреблять это название.

где k – константа пропорциональности, называемая константой скорости химической реакции, [A], [B] — концентрации веществ A и B, выраженные в единицах моль/л, a, b – стехиометрические коэффициенты. Это уравнение является математическим выражением основного постулата химической кинетики. Его называют кинетическим уравнением.

Если в уравнении [5.4], связывающем скорость реакции с концентрациями, приравнять их к единице, то получим, что скорость реакции будет равна постоянной величине k. Из этого равенства следует физический смысл константы скорости химической реакции.

**Константа скорости химической реакции** численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных одному молю на литр (т. е. константа скорости равна удельной скорости реакции).

Однако, как уже отмечалось выше, подавляющее большинство реакций представляют собой совокупность нескольких последовательных стадий. Стехиометрическое уравнение реакции отражает материальный баланс, но не механизм реакции. Например, для реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

первая стадия (всего их около десяти) выглядит так:

$$H_2 + O_2 = 2OH \bullet$$
,

а следующая, приводящая к началу цепной реакции, так:

$$\mathrm{OH}ullet + \mathrm{H}_2 = \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{H}ullet$$
 и т. д.

И только для небольшого числа реакций механизм реакции совпадает со стехиометрическим уравнением.

Вследствие сложного механизма большинства реакций кинетическое уравнение обычно имеет вид:

$$V = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$
,

где m, n — величины, определяемые экспериментально. Как правило, они ne равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Сумма показателей степеней при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении реакции называется порядком химической реакции. Порядок по данному веществу (частный порядок) определяется как показатель степени при концентрации этого вещества.

Для уравнения, приведённого выше, порядок реакции равен (m+n). Порядок по веществу A равен m, порядок по веществу B-n.

Например, общий порядок реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

равен двум, частные порядки по водороду и по иоду равны единице.

Для характеристики элементарных реакций используют понятие о молекулярности.

**Молекулярность** — число частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте.

В соответствии с этим признаком элементарные реакции делятся на:

- **мономолекулярные** реакции, в которых такой акт представляет собой химическое превращение одной молекулы (реакции изомеризации, диссоциация молекул, радиоактивный распад);
- **бимолекулярные** реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул;
- **тримолекулярные** реакции, протекающие при столкновении трёх молекул.

Вероятность столкновения трёх молекул при нормальном давлении мала, поэтому тримолекулярные реакции весьма редки<sup>59</sup>. Вероятность протекания реакций большей молекулярности бесконечно мала.

Для того чтобы определить молекулярность реакции, необходимо знать механизм ее протекания. Молекулярность следует отличать от порядка реакции. Порядок реакции является экспериментальной величиной и определяется по зависимости скорости реакции от концентраций веществ. Эту зависимость находят из опытных данных.

Только для простых (элементарных) реакций, механизм которых соответствует стехиометрическому уравнению, порядок реакции и молекулярность имеют одинаковое значение. Например, реакция димеризации оксида азота (II)

$$2NO_2 \longrightarrow N_2O_4$$

является бимолекулярной реакцией, и порядок ее согласно уравнению равен двум. В большинстве же случаев порядок реакции и молекулярность не совпадают.

Общий порядок реакции определяется порядком наиболее медленно идущей (лимитирующей) стадии. Если одну лимитирующую стадию выделить нельзя, то экспериментально определённый порядок реакции может быть дробной величиной.

Рассмотрим взаимодействие хлора с водородом

$$2NO + O_2 = 2NO_2;$$
  
 $2NO + Cl_2 = 2NOCl.$ 

Также являются тримолекулярными процессы рекомбинации частиц в газовой фазе и некоторые реакции присоединения по кратной связи (третья частица выполняет функцию отвода энергии).

<sup>&</sup>lt;sup>59</sup> Давно известны тримолекулярные реакции с участием NO, например:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$
.

Сумма стехиометрических коэффициентов равна 2. Но это не означает, что порядок данной реакции равен двум! Хорошо известно, что эта реакция не элементарна. Она протекает при освещении по цепному механизму со взрывом.

Заполним сосуд смесью водорода с хлором и опустим его открытым горлом в кристаллизатор с водой. Гипотетически предположим, что эта реакция будет протекать с измеримой скоростью. Образующийся хлороводород мгновенно растворяется в воде. За счет этого вода начнет заполнять колбу, уменьшая объём непрореагировавшей смеси водорода и хлора. Так как в реакцию вступают два объёма реагентов и образуются два объёма хлороводорода, на которые уменьшается объём реакционной смеси, концентрации реагирующих веществ меняться не будут. Иными словами, реакция будет протекать с постоянной скоростью и не будет зависеть от концентраций реагирующих веществ. Такое возможно лишь в том случае, когда общий порядок реакции равен нулю 61.

Реакции, протекающие с постоянной скоростью, не зависящей от концентрации, являются **реакциями нулевого порядка**:

$$V = k \cdot C^0 = k \tag{5.5}$$

## 5.2.3. Влияние давления

Давление играет большую роль для реакций с участием газов. Это связано с тем, что давление непосредственно влияет на концентрации газообразных веществ. Вспомним уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = vRT$$

Перенесём V в правую часть, а RT – в левую и учтем, что v/V = C:

$$\frac{p}{RT} = C$$

Давление и молярная концентрация газа связаны прямо пропорционально. Поэтому в кинетическое уравнение мы можем подставлять вместо концентрации газообразного вещества его парциальное давление.

По причине взаимозаменяемости давлений и концентраций газов в кинетическом уравнении считать давление отдельным, независимым фактором, влияющим на скорость реакции, нецелесообразно (исключая те случаи, когда давление влияет на константу скорости).

 $<sup>^{60}</sup>$  Кристаллизатор – большой сосуд уплощенной формы.

<sup>61</sup> Порядок этой реакции равен 0 *в данных условиях*. Порядок цепных реакций очень чувствителен к изменению условий. Он может меняться, например, при изменении формы реакционного сосуда или материала его стенок.

Необычно зависит от давления скорость цепных реакций. Цепная реакция водорода с кислородом является *разветвлённой*, так как число радикалов в элементарном акте развития цепи увеличивается:

$$H^{\bullet} + O_2 = OH^{\bullet} + O^{\bullet};$$
  
 $O^{\bullet} + H_2 = OH^{\bullet} + H^{\bullet};$   
 $OH^{\bullet} + H_2 = H_2O + H^{\bullet}.$ 

Неконтролируемый рост числа свободных радикалов (как в результате разветвления цепи, так и для неразветвлённых реакций в случае слишком быстрого инициирования) может привести к сильному ускорению реакции и взрыву.

Казалось бы, чем больше давление, тем выше концентрация радикалов и вероятнее взрыв. Но на самом деле для реакции водорода с кислородом взрыв возможен лишь в определённых областях давления: от 1 до 100 мм рт.ст. и выше 1000 мм рт.ст.

Это следует из механизма реакции. При малом давлении большая часть образующихся радикалов рекомбинирует на стенках сосуда, и реакция идёт медленно. При повышении давления до 1 мм рт.ст. радикалы реже достигают стенок, поскольку чаще вступают в реакции с молекулами. В этих реакциях радикалы размножаются, и происходит взрыв. Однако при давлении выше 100 мм рт.ст. концентрации веществ настолько возрастают, что начинается рекомбинация радикалов в результате тройных соударений (например, с молекулой воды), и реакция протекает спокойно, без взрыва (стационарное течение). Выше 1000 мм рт.ст. концентрации становятся очень велики, и даже тройных соударений оказывается недостаточно, чтобы предотвратить размножение радикалов.

## 5.2.4. Влияние поверхности соприкосновения реагентов

До сих пор мы рассматривали *гомогенные* реакции, т. е. реакции, которые протекают в однородной среде, например, в смеси газов или в растворе. Но существует множество *гетерогенных* процессов, идущих на границе раздела фаз:

- твёрдого вещества и газа:

$$C + O_2 = CO_2$$
;

- твёрдого вещества и жидкости:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2;$$

- двух несмешивающихся жидкостей

$$C_3H_7Br + KCN_{водн.р-p} = C_3H_7CN + KBr_{водн.р-p};$$

– двух твёрдых веществ:

$$KOH + Al_2O_3 \xrightarrow{t} KAlO_2 + H_2O.$$

В гетерогенных реакциях взаимодействие веществ происходит на поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенной реакции, например, между газом и твёрдым веществом, зависит от частоты столкновений молекул газа с твёрдым веществом на единицу площади его поверхности. Поэтому:

Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагентов.

Проиллюстрируем это положение с помощью реакции твёрдых сульфата меди и иодида калия:

$$2 \text{ CuSO}_4 + 4 \text{ KI} = 2 \text{ CuI} \downarrow + I_2 + 2 \text{ K}_2 \text{SO}_4.$$

О протекании этой реакции можно судить по появлению коричневой окраски, обусловленной образованием иода. Если смешать эти вещества в ступке без растирания, появляется слабая коричневая окраска. По мере растирания смеси окраска становится более интенсивной. При добавлении к смеси нескольких капель воды смесь мгновенно буреет. Наблюдаемые явления легко объяснить: растирание увеличивает поверхность соприкосновения, следовательно, скорость реакции возрастает. При добавлении воды компоненты смеси частично растворяются, что приводит к практически мгновенному протеканию реакции. Отсюда видно, что в гетерогенных реакциях увеличение поверхности соприкосновения соответствует увеличению концентрации реагирующих веществ. Таким образом, вряд ли необходимо считать поверхность соприкосновения веществ *отдельным* фактором, влияющим на скорость химической реакции, поскольку ее влияние равносильно влиянию концентраций в гомогенной реакции.

Твёрдые вещества, участвующие в гетерогенной реакции, для увеличения скорости взаимодействия измельчают, чтобы увеличить площадь поверхности частиц. Например, уголь для приготовления пороха растирают в порошок. Жидкость для реакции с газом распыляют в мельчайшие капельки: так, дизельное топливо (смесь углеводородов) впрыскивают в камеру сгорания, где оно встречается с воздухом, через специальное устройство, обеспечивающее распыление.

Гетерогенный процесс состоит из трех последовательных стадий:

- 1. Доставка реагентов к поверхности раздела фаз (в реакционную зону).
- 2. Протекание химической реакции.
- 3. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Скорость всего процесса определяется наиболее медленной стадией. Если скорость химической реакции больше скоростей подвода реагентов и отвода продуктов, то общая скорость определяется скоростью диффузии (стадии 1 или 3), и наблюдается диффузионный режим. Если, наоборот, сама реакция является наиболее медленной стадией, то именно она определяет скорость процесса, и говорят о кинетическом режиме ее протекания. Прежде чем изучать кинетику химической реакции, необходимо убедиться, что она протекает в кинетическом режиме.

#### 5.2.5. Влияние температуры

С увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул, а, следовательно, и скорость их движения. Увеличение скорости приводит к увеличению числа столкновений молекул и, как следствие этого, к увеличению скорости реакции. Экспериментально была установлена закономерность, носящая название **правила Вант-Гоффа** $^{62}$ :

При увеличении температуры на каждые 10 градусов (в интервале  $0-100^{\circ}\mathrm{C}$ ) скорость большинства химических реакций возрастает в два – четыре раза:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \tag{5.6}$$

где  $V_1$  — скорость реакции при температуре  $T_1$ ,  $V_2$  — скорость при температуре  $T_2$ . Коэффициент  $\gamma$  называется **температурным коэффициентом скорости** реакции, и его значение для большинства неорганических реакций варьируется от двух до четырёх.

Правило Вант-Гоффа – не более чем правило, оно не имеет силу закона. Вант-Гофф мог изучать химические реакции лишь в ограниченных условиях, которые обеспечивала лабораторная техника того времени. Как выяснилось позже, температурный коэффициент в значительном температурном интервале непостоянен.

Кроме того, из-за несовершенства технических средств невозможно было изучать как очень быстрые реакции (протекающие за миллисекунды), так и очень медленные (для которых требуются тысячи лет).

Реакции с участием больших молекул сложной формы (например, белков) также не подчиняются правилу Вант-Гоффа: их скорость растет лишь до определенной температуры, а выше неё — падает. Это связано с изменением конформации (способа расположения частей молекулы друг относительно друга в пространстве) таких молекул при нагревании — так называемой денатурацией.

Средняя скорость молекул пропорциональна  $\sqrt{T}$ , а значит, число столкновений молекул зависит от температуры так же:  $n \sim \sqrt{T}$ . Тогда при повышении температуры от 0°C до 10°C число столкновений возрастает в  $\sqrt{283/273}=1{,}02$  раза. Однако скорость реакции в этом интервале увеличивается, согласно правилу Вант-Гоффа, в 2–4 раза, т. е. существенно сильнее.

<sup>62</sup> Якоб Хендрик Вант-Гофф (30.08.1852 – 1.03.1911) – голландский химик. Работая в конце 1870 гг. в Амстердамском университете, заинтересовался закономерностями протекания химических процессов. В 1884 г. была опубликована его книга «Очерки химической динамики» – первый труд по химической кинетике. Вант-Гоффа можно считать основателем химической кинетики. В 1901 г. ему была присвоена первая (!) Нобелевская премия по химии.

С чем это связано? Безусловно, скорость химической реакции зависит от числа столкновений молекул реагирующих веществ. Но не всякое столкновение приводит к протеканию реакции. Образование продуктов реакции происходит лишь при столкновении «активных» молекул, т. е. молекул, обладающих энергией выше определенного энергетического барьера.

На самом деле молекулы при каждой конкретной температуре имеют не строго заданную кинетическую энергию, а распределяются по энергии вокруг среднего значения. На рис. 33 представлены зависимости доли молекул, имеющих определённую энергию, от этой энергии при разных температурах, причем  $T_2 > T_1$ . Из рисунка видно, что при росте температуры средняя кинетическая энергия увеличивается, а число молекул, обладающих средней кинетической энергией, уменьшается. Это происходит из-за того, что площадь под кривой, соответствующая общему числу молекул, не меняется, так как число молекул остается постоянным.

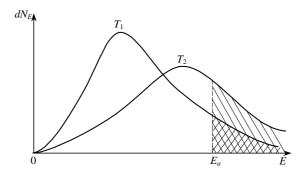


Рис. 33. Кривая распределения молекул по кинетическим энергиям

Пусть  $E_a$  — энергия, соответствующая энергетическому барьеру начала реакции. Тогда площадь, заштрихованная под кривой, будет определять число молекул, способных вступить в реакцию, т. е. «активных» молекул. Энергия, соответствующая  $E_a$ , называется энергией активации. С увеличением температуры увеличивается заштрихованная площадь, соответствующая количеству молекул, обладающих энергией больше энергии активации реакции. Это и определяет увеличение скорости реакции.

Данное утверждение справедливо для предположения, что энергия активации не зависит от температуры. В общем случае это не так, но это допущение корректно для ограниченного интервала температур.

Доля молекул, кинетическая энергия которых выше  $E_a$ , значительно растет даже при сравнительно небольшом повышении температуры.

Физический смысл энергии активации можно понять из рис. 34, если по оси ординат отложить изменение энтальпии в реакции, а по оси абсцисс — направление хода реакции. Разность между суммой энергий исходных веществ и максимумом кривой 1 дает величину энергии активации прямой реакции, а разность между суммой энергий продуктов реакций и этим же максимумом — энергию активации обратной реакции. Ввиду того, что сумма энергий исходных веществ больше суммы энергий продуктов реакции, график, приведённый на рис. 34, относится к экзотермической реакции. Из него следует, что для прямой экзотермической реакции энергия активации всегда меньше энергии активации обратной. Для эндотермической реакции характерно обратное их соотношение.

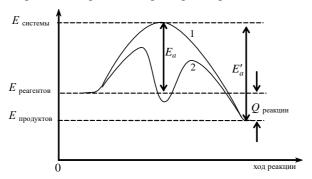


Рис. 34. Физический смысл понятия энергии активации

Из вышесказанного следует, что:

Энергия активации – это добавочная по отношению к среднему уровню энергия, которой должны обладать реагенты, чтобы вступить в реакцию.

При увеличении температуры скорость реакции увеличивается, но при этом концентрации реагирующих веществ не меняются. Следовательно, с изменением температуры будет изменяться константа скорости. Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции от температуры позволило Аррениусу<sup>63</sup> предложить уравнение, названное его именем:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ .$$
[5.7]

63 Сванте Август Аррениус (19.02.1859 – 2.10.1927) — шведский физико-химик, ученик Вант-Гоффа. По образованию — математик. Он создал теорию, объясняющую зависимость скорости реакций от температуры, и впервые ввел понятие о «добавочной энергии, необходимой для вступления молекул в реакцию». Кроме того, он сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации. В 1903 г. удостоился Нобелевской премии по химии.

Из этого уравнения следует, что константа скорости реакции экспоненциально растет с увеличением температуры. Аррениус предположил, что константа A, фигурирующая в эмпирическом уравнении [5.7], равна отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной, а константа B (сейчас ее чаще обозначают  $\ln k_0$ ) учитывает число столкновений. Аррениус рассчитал долю активных (то есть приводящих к химической реакции) соударений реагирующих частиц  $\alpha$ , зависящую от температуры:

$$\alpha = e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

С учетом этого уравнение [5.7] можно привести к виду, являющемуся математическим выражением закона Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}. ag{5.8}$$

Зависимость скорости многих биологических процессов у холоднокровных животных (частоты вспышек светляков, пиликанья сверчков, сердечных сокращений лягушек и т. п.) от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Это связано с тем, что такие процессы регулируются химическими реакциями, протекающими в организме.

#### 5.2.6. Катализ

Катализ представляет собой распространённое явление, которое состоит в том, что введение в систему малых количеств посторонних веществ, получивших название катализаторы, существенным образом изменяет скорость химической реакции. Катализатор меняет константу скорости реакции, главным образом, за счет снижения энергии активации.

**Катализаторами** называют вещества, которые изменяют скорость химической реакции, но не входят в стехиометрическое уравнение реакции.

Катализаторы могут как увеличивать скорость реакции, так и уменьшать ее. В соответствии с этим различают положительный и отрицательный катализ. Как правило, термин «катализатор» применяют к тем веществам, которые увеличивают скорость химической реакции.

Вещества, которые уменьшают скорость реакции, называют ингибиторами.

Катализаторы принимают самое непосредственное участие в процессе, но по окончании его теоретически могут быть выделены из реакционной смеси в исходном количестве.

Долгое время считалось, что катализаторы ускоряют химические реакции, оставаясь неизменными. Однако если сравнить отработавший твёрдый катализатор со свежим, разница бросается в глаза. Отработавшие катализаторы часто имеют другой цвет, другую фактуру поверхности. Это с очевидностью доказывает, что в процессе работы с ними происходят изменения. Какие? Это спекание, накопление на поверхности углеродистых отложений — побочных продуктов органических реакций, необратимое связывание поверхностью некоторых веществ — каталитических ядов и т. д. Поэтому срок работы любого катализатора не бесконечен.

Изменения, происходящие с катализаторами во время их работы, не всегда нежелательны. Так, часто активность свежего, только что загруженного катализатора гораздо меньше, чем поработавшего несколько часов. Такое явление называется разработкой катализатора. Прежде чем выйти на технологический режим, катализатор должен «притереться» к реакционной среде, на нем формируются определённые поверхностные соединения, продукты уплотнения, возможно, происходят другие процессы, до сих пор не выясненные.

## Основные характеристики катализаторов:

1. **Активность** — способность ускорять реакцию. Активность катализатора в определённой реакции характеризуется константой скорости реакции на данном катализаторе при данной температуре. Наибольшей активностью обладают ферменты — природные белковые катализаторы. Так, скорость реакции разложения водного раствора пероксида водорода

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

при добавлении небольшого количества обычного неорганического катализатора — соли железа (II) — увеличивается в 10~000 раз, а фермента каталазы — в  $10^{12}$  раз.

2. Селективность – способность влиять на протекание реакции в определённом направлении. Из одних и тех же исходных веществ могут быть получены различные продукты в зависимости от используемого катализатора.

Например, оксид углерода (II) и водород в зависимости от применяемого катализатора, температуры реакции и соотношения реагентов могут давать метанол, смесь различных спиртов (синтол), метан, смесь углеводородов:

Взаимодействие аммиака с кислородом без катализатора протекает следующим образом:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O_3$$

а в присутствии катализатора (Pt) – в соответствии с уравнением:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$
.

Катализатор не влияет на состояние равновесия в системе, а лишь изменяет скорость, с которой достигается это состояние, так как в одинаковой мере увеличиваются скорости прямой и обратной реакции (за счёт изменения констант скорости). Это следует из того, что равновесию отвечает минимум изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), и константа равновесия имеет одинаковое значение как в присутствии катализатора, так и без него.

Традиционно различают два типа катализа: **гомогенный** катализ, когда реагирующие вещества находятся в одной фазе, и **гетерогенный** — когда реакции происходят на поверхности катализатора, т. е. катализатор и исходные вещества находятся в разных фазах.

Действие гомогенного катализатора заключается обычно в том, что он реагирует с одним из исходных веществ с образованием промежуточного соединения, которое, в свою очередь, вступает в химические реакции с другим исходным веществом, давая желаемый продукт реакции и «освобождая» катализатор $^{64}$ . Таким образом, при гомогенном катализе процесс протекает в несколько стадий, но с меньшими значениями энергии активации для каждой стадии, чем для прямого некаталитического процесса.

Пусть вещество А реагирует с веществом В, образуя соединение АВ:

$$A + B = AB$$
.

Реакция протекает с незначительной скоростью. При добавлении катализатора K протекают следующие реакции:

$$A + K = AK;$$
$$AK + B = AB + K.$$

Сложив эти два уравнения, получим:

$$A + B = AB$$
.

 $<sup>^{64}</sup>$  Теорию катализа за счёт образования промежуточного соединения предложили в начале XX века Поль Сабатье и Владимир Николаевич Ипатьев. П. Сабатье (5.11.1854 — 14.08.1941) — французский физик и химик, занимался тер-

П. Сабатье (5.11.1854 — 14.08.1941) — французский физик и химик, занимался термохимией и катализом на металлах, лауреат Нобелевской премии по химии 1912 г. В.Н. Ипатьев (21.12.1867 — 29.11.1952) — российский химик-органик, в 1900 г. разработал установку гетерогенного катализа высоких давлений. Ленин называл Ипатьева «главой нашей химической промышленности». В 1937 г. Ипатьев эмигрировал в США, однако неизменно настаивал на условии, что все его разработки становятся безвозмездно собственностью СССР, направлял статьи с результатами своих исследований в советские издания, посылал дефицитное оборудование и лабораторный инвентарь в научные учреждения СССР.

Концентрация катализатора мала и не меняется до окончания процесса.

Этот механизм хорошо иллюстрирует кривая 2 на рис. 34. Она имеет два максимума, первый из которых соответствует энергии активации реакции образования промежуточного соединения, а второй — энергии активации реакции промежуточного соединения с другим исходным веществом с образованием нужного продукта реакции и катализатора. Примером реакции, протекающей с участием гомогенного катализатора, может служить реакция окисления оксида серы (VI) до оксида серы (VI)

$$SO_2 + 0.5 O_2 = SO_3$$

с катализатором  $NO_2$ :

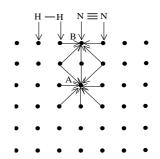
$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO;$$
  
 $NO + 0.5 O_2 = NO_2.$ 

Эти реакции лежат в основе нитрозного метода получения серной кислоты.

Для некоторых процессов гетерогенного катализа также наблюдается образование промежуточных соединений. Например, окисление того же самого оксида серы (IV) с участием твердого катализатора  $V_2O_5$  происходит с образованием промежуточного соединения  $VO_2$ :

$$SO_2 + V_2O_5 = SO_3 + 2VO_2;$$
  
 $2VO_2 + 0.5 O_2 = V_2O_5.$ 

Для объяснения механизма действия гетерогенного катализатора рассмотрим свойства атомов или молекул на поверхности любого кристаллического вещества. На поверхности фазы свойства атомов отличаются от свойств атомов, находящихся внутри кристаллической решётки. Кристалл каждого вещества обладает присущей ему трёхмерной периодичностью расположения молекул, простоты атомов или ионов. Для двухмерную рассмотрим изложения решётку, изображенную на рис. 35.



**Puc. 35.** Механизм действия гетерогенного катализатора

Из рисунка видно, что силы, которые действуют на атом «А», находящийся внутри фазы, со стороны других атомов, полностью скомпенсированы. Другая картина наблюдается, если атом расположен на поверхности кристалла (атом «В»). В этом случае силы, действующие на атом, не скомпенсированы. В жидкостях это приводит к появлению

поверхностного натяжения. В твёрдых телах поверхностные атомы стремятся компенсировать свою ненасыщенность взаимодействием с молекулами газов (или жидкостей), окружающих кристалл. Молекулы газа (или жидкости) адсорбируются на поверхности кристалла, что приводит к перераспределению электронной плотности в адсорбированных молекулах и ослаблению химической связи в них. Это значительно облегчает взаимодействие адсорбированных молекул (атомов) реагирующих веществ между собой.

Для успешного катализа необходимо, чтобы молекулы расположились относительно атомов поверхности катализатора в определенном геометрическом соответствии  $^{65}$ . Например, синтез бензола (углеродный скелет молекулы  $C_6H_6$  представляет собой правильный шестиугольник) из ацетилена  $C_2H_2$  возможен только в том случае, если три молекулы ацетилена расположатся под определёнными углами на определённом расстоянии друг от друга. Такой процесс в принципе невозможен без катализатора, который играет роль не только энергетического, но и упорядочивающего фактора. Для этой реакции используют катализаторы с подходящей гексагональной структурой (уголь,  $Cr_2O_3$ ), диктующей молекулам геометрию их расположения.

Естественно, что чем больше поверхность, тем эффективнее катализатор. Поэтому стараются получать катализаторы с большой удельной поверхностью. Чем сильнее измельчено вещество, тем больше его удельная поверхность. Но слишком измельчать катализаторы нельзя: порошкообразные вещества непригодны для использования в промышленности. Выгоднее применять высокопористые катализаторы с развитой поверхностью, строение которых напоминает губку. Часто используют природные вещества с разветвлённой системой пор, на поверхность которых наносят тонкий слой катализатора (катализаторы на носителях).

В качестве гетерогенных катализаторов широко используются металлы, такие как никель, платина, палладий, медь и др. Эти металлы применяют в реакциях гидрирования и дегидрирования, платину применяют также в реакциях каталитического окисления, например, при окислении аммиака до оксида азота (II). Однако постоянно ведутся поиски более дешёвых катализаторов. Очень хорошими катализаторами являются кристаллические алюмосиликаты (цеолиты),  $Al_2O_3$  и другие

Занимался органическим катализом (гидрирование, дегидрирование, гидратация и дегидратация органических соединений).

<sup>65</sup> В 1929 г. Алексей Александрович Баландин (8.12.1898 – 22.05.1967) создал основы мультиплетной теории катализа, которая позволила на основании количественных характеристик кристаллической решётки и поверхности твёрдого тела (межатомные расстояния, углы, энергии адсорбции) предсказать его каталитические свойства и выбрать из нескольких возможных катализаторов данной реакции наилучший. А.А. Баландин – автор более 900 научных статей и ряда монографий.

оксиды, в том числе смешанные, соли металлов. Эти вещества применяют как катализаторы, например, в реакциях гидратации и дегидратации.

Особое положение занимает ферментативный катализ.

Ферменты – это биологические катализаторы, крупные белковые молекулы с так называемым активным центром. Зачастую частью активного центра является химически связанная с белком молекула небелковой природы или ион металла.

Ферменты обладают непревзойденной активностью, ускоряя реакции в миллиарды и триллионы раз при комнатной температуре. При высоких температурах они теряют активность, так как белок денатурируется. Кроме того, ферменты характеризуются чрезвычайной избирательностью (селективностью), превращая лишь строго определённые вещества в строго определённые продукты. Они способны на это благодаря своей уникальной форме, к которой реагенты должны подойти, как ключ к замку<sup>66</sup>. Так, ферменты способны различать даже оптические изомеры, действуя на один и оставляя без внимания другой.

В параграфе 5.2 были рассмотрены такие факторы, влияющие на скорость химической реакции, как природа реагентов, концентрация и связанные с ней факторы (давление, поверхность соприкосновения реагентов в гетерогенных процессах), температура, присутствие катализатора. Отметим, что константа скорости реакции зависит только от природы реагентов и от температуры, но не зависит от концентрации и связанных с ней факторов. Катализатор, изменяя механизм реакции, влияет не на величину константы скорости, а заменяет одну константу скорости другой.

## После изучения § 5.2 вы должны

- знать факторы, влияющие на скорость реакции, и характер (законы) их влияния;
- объяснять причины влияния того или иного фактора на скорость реакции;
- пользоваться основным законом химической кинетики, правилом Вант-Гоффа, законом Аррениуса для расчёта скорости реакции и других кинетических параметров.

 $<sup>^{66}</sup>$  Первым предложил эту метафору в 1894 г. немецкий химик-органик Эмиль Герман Фишер (9.10.1852 – 15.07.1919), изучавший действие ферментов. Лауреат Нобелевской премии по химии за 1902 г. Занимался органическим синтезом, исследованием состава и строения органических веществ, химией белков.

## Задачи с разбором

1. Для реакции

$$4HBr + O_2 = 2Br_2 + 2H_2O$$

кинетическое уравнение описывается как

$$V = k [HBr][O_2].$$

Чему равен порядок реакции по кислороду, по бромоводороду, общий порядок реакции?

Порядки реакции определяются не по стехиометрическому уравнению реакции, которое не отражает ее механизм, а по кинетическому уравнению. Согласно кинетическому уравнению, порядок реакции по кислороду равен 1, по бромоводороду – тоже 1, а общий порядок реакции составляет 1+1=2.

Ответ: Порядок по кислороду 1, по HBr 1, общий порядок 2.

2. Запишите кинетическое уравнение (основной постулат химической кинетики, закон действующих масс) для реакции

$$A+2B=3C.$$

Если механизм реакции описывается данным уравнением, то скорость пропорциональна концентрациям веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

*Ответ*:  $V = k [A][B]^2$ .

3. При изучении кинетики реакции

$$A + B + 2 \mathcal{I} = \Gamma$$

обнаружено, что скорость не зависит от концентрации A, при увеличении концентрации B в 3 раза возрастает в 3 раза, а при увеличении концентрации  $\mathcal{L}$  в 2 раза возрастает в 4 раза. Напишите кинетическое уравнение.

Общее выражение для кинетического уравнения

$$V = k [X]^{\alpha} [Y]^{\beta} [Z]^{\gamma}...$$

где [X], [Y], [Z]... – концентрации реагентов;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... – в случае, если уравнение отражает механизм реакции, равны коэффициентам перед соответствующими веществами, в общем же случае могут быть любыми.

В данной задаче мы должны для определения  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  в выражении

$$V = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [Д]^{\gamma}$$

использовать данные эксперимента. Если скорость не зависит от концентрации A, то [A] не будет входить в выражение для скорости (показатель степени при [A] = 0). [B] войдет в первой степени, а  $[\mathcal{I}]$  в квадрате:

$$V = k [A]^0 [B]^1 [Д]^2 = k [B] [Д]^2.$$

*Ответ*:  $V = k[B][Д]^2$ .

**4.** При повышении давления в сосуде с газами A и B в 4 раза скорость реакции

$$2A + 3B = E + 5D$$

увеличилась в 4 раза. Кинетическое уравнение для данной реакции может описываться выражением:

A) 
$$V = k [A]^2 [B]^3;$$
 B)  $V = k [A][B]^3;$   $\mathcal{L}$ )  $V = k [A];$   $\mathcal{E}$ )  $V = k [A][B];$   $\mathcal{E}$ )  $V = k [A]^2 [B]^2;$   $\mathcal{E}$ )  $V = k [B].$ 

Согласно условию, скорость реакции  $V \sim p$ . В свою очередь,  $p \sim C$ . Таким образом,  $V \sim C$ . Это означает, что в кинетическом уравнении концентрация должна фигурировать в 1-й степени, что согласуется с видом уравнений в пунктах д) и е).

Ответ: Д, Е.

5. Три стакана содержат одинаковые объёмы раствора соляной кислоты равной концентрации. В первый поместили железный кубик со стороной 7 мм, во второй — 2 кубика со стороной 3 мм, в третий — 3 кубика со стороной 1 мм. В каком из стаканов реакция протекает с наибольшей скоростью?

Реакция

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

является гетерогенной, и её скорость зависит от площади поверхности соприкосновения реагентов. Рассчитаем эти площади, не забыв, что каждый кубик имеет 6 граней, а площадь квадратной грани равна квадрату длины стороны.

В 1 стакане:

$$S_1 = 6.7^2 = 294 \text{ mm}^2$$
.

Во 2 стакане:

$$S_2 = 2 \cdot 6 \cdot 3^2 = 108 \text{ mm}^2$$
.

В 3 стакане:

$$S_3 = 3 \cdot 6 \cdot 1^2 = 18 \text{ mm}^2$$
.

Площадь поверхности максимальна в первом стакане, значит, и скорость реакции в нем наибольшая.

Ответ: в первом стакане.

6. Как увеличить скорость реакции

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q$$
?

Реакция с участием твёрдого вещества ускоряется, если увеличить поверхность этого вещества. Это можно сделать, растерев CaCO<sub>3</sub>.

Повышение температуры также увеличивает скорость реакции.

В данной реакции нельзя повлиять на концентрацию реагента (т. к. он представляет собой твёрдое вещество). Соответственно, давление также не будет играть роли.

Ответ: растереть СаСО3, повысить температуру.

7. Как влияют давление и температура на скорость реакции

$$C + O_2 = CO_2 + Q$$
?

В кинетическое уравнение не входят концентрации<sup>67</sup> твёрдых реагентов, поэтому оно (если мы можем рассматривать данную реакцию как элементарную) запишется так:

$$V = k [O_2].$$

Концентрации газов пропорциональны давлению, следовательно, рост давления эквивалентен росту концентрации газа. При повышении давления скорость реакции будет увеличиваться.

Температура увеличивает константу скорости как экзо-, так и эндотермических реакций.

*Ответ*: повышение давления и температуры увеличивает скорость этой реакции.

8. Во сколько раз уменьшается скорость химической реакции при понижении температуры от  $20^{\circ}$ С до  $0^{\circ}$ С, если температурный коэффициент равен 2?

Воспользуемся правилом Вант-Гоффа:

$$V_2/V_1 = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$$
.

Подставим значения температурного коэффициента = 2 и температур:

$$V_2/V_1 = 2^{\frac{20-0}{10}} = 2^2 = 4.$$

Ответ: скорость уменьшится в 4 раза.

 $oldsymbol{9}^*$ . Во сколько раз уменьшится скорость простой реакции

$$A+2B=C$$

когда прореагирует половина вещества A, по сравнению с начальной скоростью? Начальные концентрации: 1 моль/л вещества A и 3 моль/л вещества B.

<sup>67</sup> Строго говоря, вместо концентраций твёрдых реагентов в кинетическом уравнении должны фигурировать площади их поверхности, поскольку химическая реакция с участием твёрдого вещества протекает именно на его поверхности. Но в большинстве случаев при записи кинетического уравнения твёрдые вещества просто игнорируются.

Запишем кинетическое уравнение для данной реакции:

$$V = k [A][B]^2$$
.

Чтобы сравнить скорости в разные моменты времени, нам необходимо знать концентрации веществ A и B в эти моменты времени.

Для начального момента концентрации даны. Подставим их в кинетическое уравнение:

$$V_0 = k \cdot 1 \cdot 3^2 = 9k$$
 моль/л·с.

В момент, когда прореагирует половина вещества А,

$$[A] = 0.5[A]_{\text{нач.}} = 0.5 \text{ моль/л.}$$

Согласно уравнению реакции, вещества B расходуется в 2 раза больше, т. е.  $0.5 \cdot 2 = 1$  моль/л. Значит, концентрация B станет равна

$$[B] = 3 - 1 = 2$$
 моль/л.

Подставим полученные значения в кинетическое уравнение:

$$V = k \cdot 0.5 \cdot 2^2 = 2k$$
 моль/л·с.

Таким образом,

$$\frac{V_0}{V} = \frac{9k}{2k} = 4.5.$$

Ответ: Скорость уменьшится в 4,5 раза.

**10\*.** Для реакции

$$2NO_2 + Cl_{22} = 2NOCl_2$$

в четырёх экспериментах получены данные, приведённые в таблице. Составьте кинетическое уравнение. Вычислите константу скорости реакции.

N опыта	1	2	3	4
p(NO) <sub>ucx</sub> , amм	0,50	0,25	1,0	0,50
p(Cl <sub>2</sub> ) <sub>ucx</sub> , amм	0,50	0,25	1,0	1,0
$V_{ucx}$ , $10^{-2} \ amm/c$	0,51	0,06	4,0	1,0

Узнаем, как зависит скорость реакции от парциального давления (или, что эквивалентно, от концентрации) NO. Для этого рассмотрим эксперименты, где давление хлора одинаково (опыты 3 и 4). Видно, что при увеличении давления NO в 2 раза скорость реакции растет в 4 раза (в пределах ошибки эксперимента). Значит,

$$V \sim p(NO)^2$$
.

Узнаем, как зависит скорость реакции от парциального давления  $\text{Cl}_2$ . Для этого рассмотрим эксперименты, где давление NO одинаково (опыты

1 и 4). Видно, что при увеличении давления хлора в 2 раза скорость реакции растет в 2 раза (в пределах ошибки эксперимента). Значит,

$$V \sim p(\operatorname{Cl}_2)$$
.

Кинетическое уравнение, таким образом:

$$V = kp(NO)^2p(Cl_2)$$
.

Чтобы вычислить константу скорости, возьмем любой из экспериментов (например, 3-й) и подставим данные в кинетическое уравнение:

$$4,0\cdot10^{-2} = k\cdot1,0^2\cdot1,0.$$

Отсюда  $k = 4.0 \cdot 10^{-2}$  атм<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

*Omeem*:  $V = kp(NO)^2p(Cl_2)$ ,  $k = 4.0 \cdot 10^{-2}$  atm<sup>-2</sup>·c<sup>-1</sup>.

 $11^*$ . В каком из двух случаев скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от  $10^{\circ}$ С до  $15^{\circ}$ С или при нагревании от  $30^{\circ}$ С до  $35^{\circ}$ С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

Запишем выражения для констант скорости реакции при двух разных температурах:

$$k_1 = k_0 \exp(-E/RT_1);$$
  
 $k_2 = k_0 \exp(-E/RT_2).$ 

Чтобы узнать, во сколько раз изменилась скорость при увеличении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ , поделим  $k_2$  на  $k_1$ :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right)}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)} = \exp\left[\frac{-E}{RT_2} - \frac{-E}{RT_1}\right] = \exp\left[\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}\right] =$$

$$= \exp\frac{ET_2 - ET_1}{RT_1T_2} = \exp\left[\frac{E}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1T_2}\right].$$

Между 10°С и 15°С, с одной стороны, и 30°С и 35°С, с другой стороны, разница одинаковая:  $T_2 - T_1 = 5$ °. В то же время произведение  $T_1T_2$  будет больше при больших абсолютных значениях температур, т. е в случае 30°С и 35°С (303 К и 308 К). Знаменатель больше, следовательно, вся дробь меньше, меньше и различие между скоростями.

На первый взгляд, полученный результат противоречит правилу Вант-Гоффа, которое утверждает, что в интервале температур от 0°C до 100°C скорость увеличивается в одинаковое количество раз при повышении температуры на каждые 10 градусов. Действительно, правило Вант-Гоффа не выполняется строго. Однако в указанном температурном интервале для

большинства реакций это приближённое эмпирическое правило выполняется с достаточной степенью точности, что позволяет широко применять его на практике.

*Ответ*: Скорость изменится больше при повышении температуры от  $10^{\circ}$ С до  $15^{\circ}$ С.

- 12\*. При повышении температуры на 30°С скорость реакции возросла в 27 раз. Вычислите: а) температурный коэффициент; б) энергию активации при 300 К.
- а) Для нахождения температурного коэффициента воспользуемся правилом Вант-Гоффа:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$
.

Подставив числа, получим:

$$V_2/V_1 = 27 = \gamma^{\frac{30}{10}} = \gamma^3$$
,

отсюда  $\gamma = 3$ .

Ответ: температурный коэффициент 3.

б) Для нахождения энергии активации необходимо использовать уравнение Аррениуса:

$$k_1 = k_0 \exp(-E/RT_1)$$
;  $k_2 = k_0 \exp(-E/RT_2)$ .

Согласно выкладкам задачи 11:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\frac{E}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}\right]$$

Подставим числа:

$$27 = \exp\left[\frac{E}{8,31} \cdot \frac{(310 - 300)}{310 \cdot 300}\right]$$

Отсюда

$$E = 255034 \; \text{Дж/моль} \approx 255 \; \text{кДж/моль}.$$

Ответ: энергия активации 255 кДж/моль.

## Задачи для самостоятельного решения

1. Для реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

кинетическое уравнение в некоторых условиях выражается как

$$v = k[Cl_2]^{1/2}[H_2].$$

Чему равен порядок реакции по хлору, по водороду, общий порядок?

2. Запишите кинетическое уравнение для реакции (зная, что уравнение реакции отражает её реальный механизм):

A) 
$$H^+ + OH^- = H_2O$$
;  
B)  $HBr + O_2 = HOOBr$ ;  
B)  $2NO + O_2 = 2NO_2$ ;  
 $\Gamma$ )  $H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$ .

**3.** Во сколько раз увеличится скорость следующих реакций (уравнение которых отражает их механизм) при увеличении концентрации A в 3 раза? При увеличении концентрации B в 4 раза? При увеличении концентрации C в 2 раза?

4. При изучении кинетики реакции

$$2X + Y + 3Z = bI + 2b$$

обнаружено, что скорость не зависит от концентрации Y, при увеличении концентрации X в 2 раза возрастает в 4 раза, а при увеличении концентрации Z в 3 раза возрастает в 3 раза. Напишите кинетическое уравнение.

5. При изучении кинетики реакции

$$2X + Y + 3Z = bI + 2b$$

обнаружено, что скорость не зависит от концентрации Y и X, а при увеличении концентрации Z в 2 раза возрастает в 8 раз. Напишите кинетическое уравнение.

**6.** При уменьшении давления в сосуде с газами A и B в 2 раза скорость реакции

$$A + 2B = 3E + D$$

уменьшилась в 4 раза. Кинетическое уравнение для данной реакции выглядит как:

A) 
$$V = k[A][B]^2;$$
 B)  $V = k[A][B];$   $(E) V = k[A]^2[B];$  E)  $V = k[A]^2[B]^2;$  E)  $V = k[B]^2.$ 

**7.** При понижении давления в сосуде с газами A и B в 3 раза скорость реакции

$$4A + B = 2E + D$$

уменьшилась в 9 раз. Кинетическое уравнение для данной реакции выглядит как:

A) 
$$V = k[A]^4[B];$$
 B)  $V = k[A][B];$   $(E) V = k[A]^2;$  E)  $V = k[A]^2;$  E)  $V = k[B]^2.$ 

**8.** В двух сосудах по 20 л при одинаковой температуре находятся смеси газообразных веществ A и B. В каком сосуде быстрее и во сколько раз будет протекать химическая реакция

$$A + B = AB$$

если в первый сосуд ввели 2 моля A и 4 моля B, а во второй – 5 молей A и 1 моль B?

**9.** В сосуд объемом 5 л ввели 4 моля газообразного вещества А и 3 моля газообразного вещества В. Определите соотношение скоростей реакции

$$A + B = AB$$

в начальный момент времени и в момент, когда прореагировала половина вешества А.

- **10.** Три стакана содержат одинаковые объёмы раствора гидроксида натрия равной концентрации. В первый поместили алюминиевый кубик со стороной 5 мм, во второй 3 кубика со стороной 3 мм, в третий 20 кубиков со стороной 1 мм. В каком из стаканов реакция протекает с наибольшей скоростью?
- 11. Три стакана содержат одинаковые объёмы раствора соляной кислоты равной концентрации. В первый поместили серебряный кубик со стороной 10 мм, во второй 5 кубиков со стороной 3 мм, в третий 40 кубиков со стороной 1 мм. В каком из стаканов реакция протекает с наибольшей скоростью?
- **12.** Как влияют давление и температура на скорость следующих реакций?

a) 
$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + Q$$
;  
6)  $BaCO_3 = BaO + CO_2 - Q$ ;  
B)  $C + 2H_2 = CH_4 + Q$ ;  
r)  $NH_4Cl = NH_3 + HCl - Q$ .

13. Как уменьшить скорость следующих реакций?

a) 
$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$
;  
6)  $4HBr + O_2 = 2Br_2 + 2H_2O$ ;  
B)  $N_2 + O_2 = 2NO$ ;  
r)  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ .

Перечислите все факторы.

- **14.** Температурный коэффициент реакции равен 3. Скорость реакции при  $20^{\circ}\text{C}-\text{v}_1$ . Температуру увеличили до  $80^{\circ}\text{C}$ . Скорость при этой температуре  $\text{v}_2=\text{X}\text{v}_1$ . Определите X.
- **15.** Температурный коэффициент реакции равен 2. На сколько градусов нужно уменьшить температуру, чтобы скорость реакции уменьшилась в 16 раз?
- **16.** При 30°C химическая реакция протекает за 225 с. За какое время эта реакция завершится при 50°C, если ее температурный коэффициент равен 3?
  - 17\*. В простой реакции

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

концентрации оксида азота (II) и хлора до начала реакции составляли 0,4 и 0,3 моль соответственно. Во сколько раз уменьшится скорость этой реакции по сравнению с первоначальной в тот момент, когда прореагирует половина оксида азота (II)?

18\*. Кинетическое уравнение для реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

выглядит как

$$V = k[H_2][I_2].$$

Является ли эта реакция элементарной (простой)? Приведите рассуждения.

- **19\*.** Почему скорость реакции уменьшается со временем? Есть ли примеры другой зависимости скорости от времени? Объясните.
- **20**\*. Влияет ли на скорость реакции присутствие посторонних веществ? Объясните свою точку зрения.
- **21\*.** Приведите три примера реакций, которые не могут являться элементарными, и объясните свою точку зрения.
- $22^*$ . Сформулируйте, что подразумевается под природой реагента в случае HCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Na, ромбической серы.
- **23\*.** Растворение образца сульфида цинка в соляной кислоте при 18°C заканчивается через 2,25 минуты, а при 38°C такой же образец соли растворяется за 15 секунд. За какое время данный образец сульфида цинка растворится при 63°C?
- $24^*$ . Энергия активации некоторой реакции в 2 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  константа скорости первой реакции увеличилась в A раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ ?

## **25**\*. Для реакции

$$I^- + OCl^- = Cl^- + OI^-,$$

протекающей при температуре  $25^{\circ}$ С в щелочной среде, получены значения начальной скорости V при разных концентрациях реагентов:

N	$[\mathrm{I}^-]$ , моль/л	[OCl <sup>-</sup> ], моль/л	$V$ , моль/(л $\cdot$ с)
1	0,002	0,002	1,72·10 <sup>-4</sup>
2	0,001	0,002	8,62·10 <sup>-5</sup>
3	0,001	0,001	4,32·10 <sup>-5</sup>

- а) Определите порядок реакции по каждому реагенту и суммарный порядок реакции.
- б) Вычислите константу скорости реакции для данных условий эксперимента.

## 26\*. В растворе протекает реакция

$$3NaOH + H_3PO_4 = Na_3PO_4 + 3H_2O$$
.

Каков может быть суммарный порядок этой реакции? Что может представлять собой элементарная стадия этой реакции?

- **27\*.** Свечение светляка зависит от температуры, т. к. обусловлено химической реакцией, протекающей с определенной скоростью. Продолжительность свечения 16,3 с при 21,0°C, 13,0 с при 27,8°C. Какова энергия активации реакции, обуславливающей свечение?
- $28^*$ . Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 76 кДж/моль. При температуре 27°С эта реакция протекает с некоторой скоростью  $V_1$ . В присутствии катализатора при этой же температуре скорость реакции увеличивается в  $3,38\cdot10^4$  раз. Определите энергию активации реакции в присутствии катализатора.

# 5.3. Экспериментальные методы определения кинетических параметров химической реакции

#### 5.3.1. Определение порядка реакции

Прологарифмировав кинетическое уравнение в общем виде

$$V = kC^n$$
.

получим:

$$\lg V = \lg k + n \cdot \lg C.$$

Если построить зависимость  $\lg V$  от  $\lg C$  (рис. 36), то получится прямая с тангенсом угла наклона, равным n:

tg 
$$\varphi = n$$
.

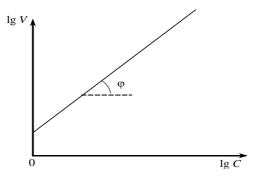


Рис. 36. Определение порядка реакции

Если в реакции участвуют несколько веществ (например, A и В), то сначала фиксируют концентрацию одного из них (В) и строят зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации другого вещества (А). Таким образом определяют порядок по веществу А. Затем, фиксируя концентрацию А и меняя концентрацию В, находят порядок по веществу В.

Для определения порядка реакции безразлично, по какому основанию берутся логарифмы. Можно строить график и в координатах  $\ln V - \ln C$ .

#### 5.3.2. Определение энергии активации

Прологарифмировав закон Аррениуса ([5.8]), получим:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}.$$

Если построить график зависимости найденных из опыта величин  $\ln k$  от обратной температуры, то мы получим прямую линию (рис. 37). Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при  $1/T \to 0$ , равен  $\ln k_0$ , а тангенс угла  $\varphi$  наклона прямой

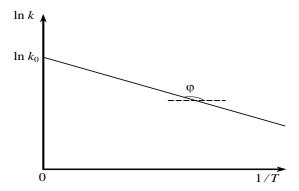
$$tg\varphi = -\frac{E_a}{R}. ag{5.9}$$

Из величины тангенса угла наклона прямой можно определить энергию активации.

Обратите внимание, что в данном случае необходимо использовать именно натуральные логарифмы.

Найти энергию активации также можно, измерив скорость реакции при двух разных температурах. Отношение скоростей реакций равно отношению констант скоростей или разности их логарифмов, что позволяет исключить  $\ln k_0$ :

$$\begin{split} \ln k_2 - \ln k_1 &= \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}; \\ E_a &= \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \end{split} \label{eq:energy_energy}$$
 [5.10]



**Рис. 37.** Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

# 5.3.3. Определение константы скорости для реакции первого порядка

Примером такой реакции является радиоактивный распад атомов<sup>68</sup>. Для реакций первого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC. ag{5.11}$$

Роль концентрации при радиоактивном распаде играет число радиоактивных атомов N. Заменив в уравнении [5.11] концентрацию на число атомов и перенеся члены уравнения, включающие N, влево, а время — вправо (эта операция называется разделением переменных), получим:

$$\frac{dN}{N} = -k \cdot dt \ . \tag{5.12}$$

Интегрируя уравнение [5.12] по времени от 0 до t и по числу атомов от  $N_0$  до  $N_t$ , получим:

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_{0}^{t} -kdt$$

$$\ln N_t - \ln N_0 = -k \cdot t;$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot t.$$
[5.13]

Потенцируя это уравнение, получим закон радиоактивного распада:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-kt}. \tag{5.14}$$

<sup>68</sup> Радиоактивный распад не является *химической* реакцией, но подчиняется закономерностям реакций 1-го порядка. Для описания кинетики важна не природа описываемого процесса, а то, что в одном акте процесса участвует *одна* частица.

В уравнении радиоактивного распада принято константу k обозначать буквой  $\lambda$ . Важной характеристикой радиоактивного изотопа является величина, называемая период полураспада  $T_{ij}$ .

**Периодом полураспада** называется промежуток времени, за который распадается половина атомов.

Пусть исходное количество атомов равно  $N_0$ , тогда через промежуток времени  $T_{1/2}$ ,  $N_1 = \frac{1}{2} N_0$ . Подставив эти данные в уравнение [5.13], получим:

$$\ln \frac{\frac{1}{2}N_0}{N_0} = -\lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = \lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$
или  $\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}}$  [5.15]

Подчинение радиоактивного распада закономерностям 1-го порядка широко используют для определения возраста археологических находок *радиоуглеродным методом*.

Суть метода в следующем. В верхних слоях атмосферы под действием космического излучения образуется радиоактивный изотоп углерода  $^{14}\mathrm{C}$  с периодом полураспада 5730 лет. Атомы  $^{14}\mathrm{C}$  наряду с обычным углеродом поглощаются растениями в составе  $\mathrm{CO}_2$  и участвует в обмене веществ в организмах. Поскольку  $^{14}\mathrm{C}$  образуется и распадается непрерывно, то его концентрация в атмосфере примерно постоянна (около  $10^{-8}$  % по отношению к обычному углероду  $^{12}\mathrm{C}$ ), а значит, содержание  $^{14}\mathrm{C}$  можно считать постоянным для любых живых объектов.

Когда организм погибает, обмен веществ в нем прекращается. <sup>14</sup>С продолжает распадаться, а новые его порции больше не поступают в организм. Поэтому, определив содержание <sup>14</sup>С, например, в древнем окаменелом дереве, мы можем вычислить его возраст.

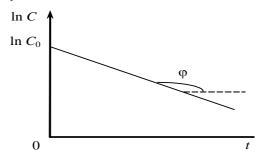


Рис. 38. Определение константы скорости реакции первого порядка

Уравнение [5.13], записанное через разность логарифмов:

$$\ln N_t = \ln N_0 - k \cdot t$$

представляет собой уравнение прямой в координатах  $\ln N - t$ . В общем случае для реакции первого порядка выполняется аналогичная зависимость  $\ln C - t$ . Построив соответствующий график (рис. 38), найдём значение константы скорости для реакции первого порядка, как тангенс угла наклона прямой.

На рис. 38 приведена экспоненциальная зависимость изменения концентрации реагента от времени. Эта зависимость описывается уравнением, аналогичным уравнению [5.13]:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$
.

#### 5.3.4. Определение константы скорости для реакции второго порядка

Реакция димеризации оксида азота (IV)

$$2NO_2 = N_2O_4$$

является реакцией второго порядка. Кинетическое уравнение этой реакции имеет следующий вид:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC^2. ag{5.16}$$

Проведя разделение переменных и проинтегрировав обе части уравнения в тех же пределах, что и уравнение [5.12], получим

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} = -kt \ . ag{5.17}$$

Если ввести следующие обозначения:  $y = \frac{1}{C_t}$ ; x = t; A = k;  $B = \frac{1}{C_0}$ , то

уравнение [5.17] представляет собой уравнение прямой  $y = A \cdot x + B$ . Отложив по оси ординат  $\frac{1}{C}$ , а по оси абсцисс время, построим экспериментальную прямую,

аналогичную прямой, приведенной на рис. 39. Значение константы скорости для реакции 2-го порядка найдём, как тангенс угла наклона этой прямой. Наклон построенной прямой противоположен наклону прямой на рис. 38, так как при уменьшении концентрации со временем обратная ей величина возрастает.

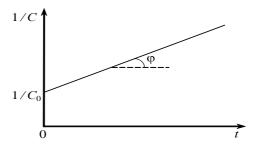
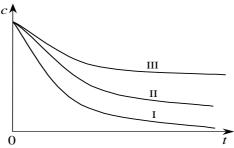


Рис. 39. Определение константы скорости реакции 2-го порядка

Рассматривать реакции 3-го порядка не будем. Те, кого это заинтересует, могут получить соответствующие соотношения, используя приведенный выше подход.

Из рис. 40, на котором приведены зависимости изменения концентрации от времени протекания реакции для различных порядков, видно, что наиболее резко концентрация вещества меняется со временем в реакции первого порядка, более медленно в реакции 2-го порядка и т. д. (здесь принимается, что значения констант скорости для всех порядков численно равны).



**Рис. 40.** Изменение концентрации реагента в реакциях 1-го — 3-го порядков в зависимости от времени протекания реакции

## 5.3.5. Размерность константы скорости

В зависимости от порядка реакции меняется и размерность константы скорости. Для реакции 1-го порядка, подставив размерность скорости и концентрации в уравнение [5.11], получим:

$$\left[\frac{MOЛb}{R \cdot C}\right] = [k] \cdot \left[\frac{MOЛb}{R}\right],$$

отсюда

$$[k] = \left[\frac{1}{c}\right]$$

По аналогии, используя уравнение [5.16] для реакции 2-го порядка, имеем:

$$\left[\frac{MOЛb}{N \cdot C}\right] = \left[k\right] \cdot \left[\frac{MOЛb}{n}\right]^2,$$

откуда получаем:

$$[k] = \left[\frac{\pi}{MOЛb \cdot c}\right].$$

Методом математической индукции можно вывести размерность k для реакции n-го порядка, которая будет равна:

$$[k_n] = MOЛь^{1-n} \cdot \pi^{n-1} \cdot c^{-1}.$$
 [5.18]

Отсюда следует вывод, что если в задаче указана размерность константы скорости, то автоматически задан порядок реакции, и наоборот.

В размерность константы скорости всегда входит время в минус первой степени. Время может измеряться в разных единицах: секунды, минуты, часы и т. д. Поэтому, возможны величины константы скорости, приведенные в  $c^{-1}$ , мин $^{-1}$ , ча $c^{-1}$  и т. д.

В заключение следует указать, что разобранные закономерности справедливы для закрытых систем, в которых невозможен обмен веществом с окружающей средой и реакции протекают при постоянном объёме. Кинетика проточных систем – гораздо более сложная наука, требующая развитого математического аппарата.

## После изучения § 5.3 вы должны

- уметь экспериментально (графически) находить порядки реакций, энергию активации, константы скорости реакций 1-го и 2-го порядка;
- знать зависимости концентрации реагента от времени для реакций 1-го и 2-го порядка и уметь пользоваться ими для расчетов;
- знать размерность констант скорости для реакций разных порядков.

## Задачи с разбором

1. Найдите размерность константы скорости для реакции

$$A + 2B = 3C$$
.

Для реакций, уравнение которых отражает их механизм, скорость пропорциональна концентрациям веществ в степенях, стехиометрическим коэффициентам.

$$V = k [A][B]^2$$
.

Чтобы найти размерность константы скорости, вспомним, что концентрации берутся в моль/л, в размерность скорости — моль/л·с.

моль/л·с = 
$$\{k\}$$
·(моль/л)<sup>3</sup>; 
$$\{k\} = \frac{MOЛb / Л \cdot C}{(MOЛb / Л)^3} = \frac{I^3 \cdot MOЛb}{MOЛb^3 \cdot Л \cdot C} = \frac{I^2}{MOЛb^2 \cdot C} = (II/MOЛb)^2/C.$$

2. Период полураспада изотопа углерода-14 составляет 5730 лет. В лабораторию принесли образец древесины, содержание углерода-14 в котором составляет 3,125% от современного уровня. Каков возраст образца древесины?

Углеродный метод определения возраста образцов основан на предположении, что уровень радиоактивности в прошлом был таким же, как и сейчас<sup>69</sup>. В таком предположении начальное содержание <sup>14</sup>С

<sup>69</sup> Что, вообще говоря, неверно – в реальных исследованиях для калибровки метода используется более точная дендрохронологическая шкала.

принимаем за 100 %, а сейчас оно снизилось до 3,125 %. Чтобы найти число прошедших периодов полураспада х, можно составить уравнение:

$$(\frac{1}{2})^x = 0.03125$$
,

в правой части которого – доля оставшегося  $^{14}\mathrm{C}.$ 

Но не обязательно решать степенное уравнение, чтобы ответить на вопрос задачи. Используя понятие «период полураспада», будем рассуждать: за время  $T_{\frac{1}{2}}$  распалось 50 %  $^{14}$ C, и 50 %  $^{14}$ C осталось; через еще один промежуток  $T_{\frac{1}{2}}$  останется половина от этого остатка: 25 % исходного  $^{14}$ C и т. д. Таким образом насчитываем, что, когда содержание  $^{14}$ C достигает 3,125 %, возраст образца составляет 5 периодов полураспада: 5.5730 = 28650 лет.

 $3^*$ . Для реакции окисления CO до  $CO_2$  на катализаторе  $Cr_2O_3$  при температуре  $315^{\circ}C$  получены следующие данные:

Объем пробы СО Vco, мл	0,1	0,2	0,3	0,5
Степень превращения α	0,046	0,088	0,134	0,179

Объём пробы – величина, в условиях эксперимента пропорциональная концентрации СО. Степень превращения СО за ограниченное время – величина, пропорциональная скорости реакции.

Определить графически порядок реакции по СО.

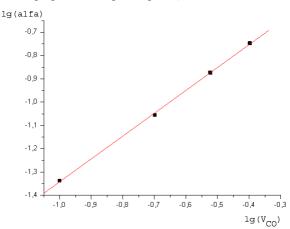


Рис. 41. Графическое решение задачи 3

Поскольку объём пробы и концентрация СО пропорциональны, мы можем при построении графика вместо  $\lg C_{\rm CO}$  использовать  $\lg V_{\rm CO}$ . Поскольку степень превращения СО и скорость реакции пропорциональны, мы можем вместо  $\lg V$  использовать  $\lg \alpha$ .

Объем пробы СО $V_{\text{CO}}$ , мл	0,1	0,2	0,3	0,5
Степень превращения α	0,046	0,088	0,134	0,179
lg V <sub>CO</sub> .	-1	-0,699	-0,523	-0,398
lg α	-1,337	-1,056	-0,873	-0,747

Построим график и проведем прямую через экспериментальные точки (рис. 41).

Найдем тангенс угла наклона прямой, равный порядку реакции по CO. Он составляет  $0.98 \approx 1$ .

Ответ: Реакция 1-го порядка по СО.

**4\*.** Для реакции окисления CO до  $CO_2$  на катализаторе  $Cr_2O_3$  получены следующие данные:

<i>T,</i> ℃	260	270	285	300
$k_{9\phi\phi}$ ., $10^{-6}$ моль/( $c \cdot M^2 \cdot amM$ )	1,08	1,56	2,69	4,10

Определить графически значение энергии активации и предэкспоненциального множителя  $k_0$ .

T, ℃	260	270	285	300
$k_{9\varphi\varphi}$ ., $10^{-6}$ моль/(с·м <sup>2</sup> ·атм)	1,08	1,56	2,69	4,10
$1/T$ , $K^{-1}$	0,00188	0,00184	0,00179	0,00175
ln k <sub>эφφ</sub>	-13,733	-13,366	-12,825	-12,403

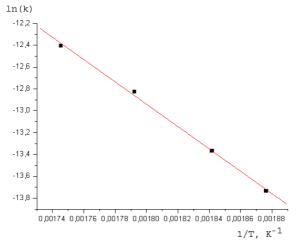


Рис. 42. Графическое решение задачи 4

Построим график в координатах Аррениуса  $\ln k_{3\varphi\varphi} - 1/T$  (не забыв перевести температуру в кельвины) и проведем прямую через экспериментальные точки (рис. 42).

Найдём тангенс угла наклона прямой, равный  $-E_a/R$ . Он составляет -10226,6. Отсюда

$$E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \varphi = -8,31 \cdot (-10226,6) = 84983 \ Дж/моль \approx 85 \ кДж/моль.$$

Если мы продолжим прямую до пересечения с осью ординат, то отрезок, отсекаемый ею на этой оси, будет равен  $\ln k_0$ . Он составляет 5,467, отсюда

$$k_0 = e^{5,467} = 228.$$

*Ответ*: Энергия активации 85 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель 228.

- $5^*$ . Разложение антибиотика водой реакция 1-го порядка с константой скорости 1,29 год $^{-1}$ .
- А) Если раствор с начальной концентрацией  $5,0\cdot 10^{-3}$  моль/л хранить 1 месяц, какова будет его конечная концентрация?
  - Б) Через какое время концентрация составит  $1,0.10^{-3}$  моль/л?
  - А) Воспользуемся формулой

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Обратите внимание, что константа скорости дана в  $rog^{-1}$ , а в вопросе речь идет об 1 месяце. Значит, следует либо перевести величину константы скорости в мес $^{-1}$ , либо перевести месяцы в годы. Подставляя численные данные в формулу, пойдём по второму пути:

$$C = 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-1,29 \cdot 1/12} = 4,5 \cdot 10^{-3}$$
 моль/л.

Б) Выразим время из исходной формулы:

$$t = \frac{\ln(C_0 / C)}{k}$$

и подставим числа:

$$t = \frac{\ln(5.0 \cdot 10^{-3} / 1.0 \cdot 10^{-3})}{1.29} = 1.25$$
 года.

*Ответ:* 4,5·10<sup>-3</sup> моль/л; 1,25 года.

## Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите размерность константы скорости для каждой реакции:

A) 
$$H^+ + OH^- = H_2O$$
;  
B)  $HBr + O_2 = HOOBr$ ;

B) 
$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
;  
 $\Gamma$ )  $H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$ .

- **2.** Период полураспада изотопа углерода-14 составляет 5730 лет. В лабораторию принесли образец древесины, содержание углерода-14 в котором составляет 1,5625% от современного уровня. Каков возраст образца древесины?
- $3^*$ . Траву скосили и определили в ней содержание углерода-14. Оно составило  $7,6\cdot 10^{-6}$  от современного уровня. Объясните результат эксперимента.
- $4^*$ . Траву скосили и определили в ней содержание углерода-14. Оно составило 376% от современного уровня. Объясните результат эксперимента.
- **5\*.** Период полураспада  $^{238}$ U 4,5 млрд лет. Сейчас его содержание на Земле составляет  $4\cdot10^{-4}$  % по массе. Масса Земли  $6\cdot10^{27}$  г. Сколько  $^{238}$ U (в г) было на Земле в момент её рождения, т. е. около 4,5 млрд лет назад?
- $6^*$ . Период полураспада трития <sup>3</sup>H равен 12,3 года. Если в результате аварии на АЭС произошла утечка 48 мг трития, какое его количество ещё не распадется а) через 12,3 года, б) через 61,5 года?
- **7\*.** Каков порядок реакции, если концентрация исходного вещества линейно уменьшается со временем?
- $8^*$ . При изучении разложения щавелевой кислоты под воздействием концентрированной серной кислоты при  $50^{\circ}$ С получены следующие данные:

<i>t</i> , мин	0	120	240	420	600	900	1440
C(H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), M	2,50	2,10	1,77	1,36	1,05	0,65	0,31

Определите графически порядок реакции и константу скорости реакции.

 $9^*$ . При кинетическом исследовании термического разложения оксида азота (V)

$$N_2O_{5\Gamma} \xrightarrow{t} 2NO_{2\Gamma} + \frac{1}{2}O_{2\Gamma}$$

экспериментально определены следующие константы скорости реакции:

T, °C	67	87	107	117
k, c <sup>-1</sup>	0,0060	0,0456	0,2820	1,4500

Определите графически энергию активации этой реакции.

## Физико-химические свойства растворов

#### 6.1. Смеси, соединения и растворы

В жизни редко встречаются абсолютно чистые вещества. Чаще всего вещества присутствуют в смеси с другими веществами, и для получения их в чистом виде приходится затрачивать массу усилий.

Не следует путать понятия «смесь» и «соединение».

Смесь – это гетерогенная (неоднородная) система, в которой частицы нескольких веществ произвольно распределяются между собой.

Если вещества, образующие смесь, не взаимодействуют друг с другом, такая смесь носит название **механической смеси**. В первую очередь это относится к смеси твёрдых веществ. Но в природе могут существовать и другие виды механических смесей: **суспензия** — взвесь твердого вещества в жидкости, **эмульсия** — смесь двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, **дым** — взвесь твёрдых частиц в газе, **аэрозоль** — взвесь капель жидкости в газах. Это неустойчивые системы, легко поддающиеся разделению на составляющие компоненты, которые могут быть выделены из них различными физическими методами. Состав смеси может изменяться в широких пределах.

**Химические соединения**, наоборот, характеризуются постоянным соотношением образующих их компонентов, т. е. постоянным составом. Разделить соединение на простые вещества можно, лишь применив химические методы. Состав некоторых химических соединений может меняться в определенном интервале, Такие соединения называются **бертоллидами** или **соединениями переменного состава**, а соединения с постоянным составом — **дальтонидами**.

Особое место занимают однородные (гомогенные) смеси на молекулярном уровне, называемые **растворами**. Состав растворов меняется в широких пределах. Чаще всего этот термин относят к жидким системам, но могут встречаться и другие виды растворов. Газы могут растворяться как в жидкостях, так и в твёрдых телах. Две жидкости могут смешиваться друг с другом. Раствор могут образовать и твёрдые вещества (чугун — раствор углерода в железе). Такие растворы называются твёрдыми. Иногда растворами называют и газовые смеси (воздух — смесь кислорода и азота на молекулярном уровне).

Промежуточное состояние между растворами и смесями — коллоидные системы. Коллоидные частицы настолько малы, что система кажется однородной и не разделяется обычными методами, такими как фильтрование или центрифугирование. Однако они достаточно велики, чтобы хорошо рассеивать свет. Поэтому коллоидные системы обычно выглядят мутными, непрозрачными, а направленный световой луч виден сбоку при прохождении через коллоидную систему (эффект Тиндаля): например, луч проектора хорошо виден сбоку в пыльной комнате.

Суспензии, эмульсии, дымы и аэрозоли могут при малом размере частиц иметь характер коллоидной системы. Кроме того, коллоидами являются **пены** — микропузырьки газа, распределенные в жидкости или твёрдой фазе (мыльная пена, пенопласт), **золи** — частицы твёрдого вещества в жидкости или другом твёрдом веществе (краски, рубиновое стекло), **гели** — частицы жидкой фазы в твёрдой среде (желе).

Для разрушения коллоидной системы (коагуляции) используют специальные способы:

- 1) Нагревание приводит к увеличению интенсивности молекулярного движения и повышает частоту и силу столкновений частиц. Сталкивающиеся частицы слипаются, достигают большого размера и осаждаются.
- 2) Добавление электролита нейтрализует заряд ионов, адсорбированных на поверхности коллоидных частиц, и электростатическое отталкивание, препятствующее слипанию, исчезает. Так, золь глины в речной воде осаждается, когда речная вода смешивается с солёной морской водой; в результате в устьях рек образуются дельты.
- 3) Диализ пропускание жидкого или газообразного коллоида через полупроницаемую мембрану, через которую проходят ионы и не проходят коллоидные частицы. Используется, например, для очистки крови в «искусственной почке».

Составляющими частями раствора являются растворитель и растворённые вещества.

**Растворителем** обычно называют вещество, содержание которого в смеси выше, чем других составляющих. Однако, если один из компонентов раствора вода, принято считать растворителем именно её. Например, говорят: 98%-ный раствор серной кислоты в воде, хотя воды в этом растворе всего 2%.

## 6.2. Образование растворов

Рассмотрим процессы, сопровождающие образование растворов. При смешении двух жидкостей в результате диффузии молекул одной жидкости среди молекул другой жидкости происходит равномерное перемешивание, и получается смесь, во всех точках которой состав и свойства одинаковы.

При растворении твёрдого вещества в жидкости прежде всего под действием молекул растворителя, которые при данной температуре

имеют определённую кинетическую энергию, происходит разрушение кристаллической решётки. Её разрушение может происходить и за счёт электростатических сил, если растворитель полярен, а растворяющееся вещество – ионное. Процесс механического разрушения кристаллической решётки является физическим, и протекает он с затратами энергии.

Этим не исчерпываются процессы, сопровождающие растворение.

Этим не исчерпываются процессы, сопровождающие растворение. Молекулы или ионы растворённого вещества взаимодействуют с молекулами растворителя, образуя сложные по составу частицы, которые называются сольватами. Этот процесс называется сольватацией. Частным случаем её является гидратация, когда растворитель — вода. При сольватации между молекулами растворённого вещества и растворителя образуются химические связи, имеющие различную природу. Примером может служить растворение в воде безводного сульфата меди. Белая безводная соль образует раствор голубого цвета (изменение цвета является признаком химической реакции). При упаривании этого раствора из него будет выпадать соединение, содержащее пять химически связанных молекул воды на одну формульную единицу сульфата меди. Такое соединение называется кристаллогидратом. Процесс сольватации сопровождается выделением энергии.

Таким образом, процесс растворения является физико-химическим процессом. Суммарный тепловой эффект растворения зависит от соотношения теплот, сопровождающих разрушение кристаллической решётки и сольватацию. Эти теплоты имеют противоположные знаки. В случае преобладания первого процесса (прочная кристаллическая решётка и слабая сольватация) вещество будет растворяться с поглощением тепла. По принципу Ле Шателье растворимость такого соединения возрастает с увеличением температуры. Так ведёт себя при растворении, например, нитрат аммония.

Если преобладает второй процесс (кристаллическая решётка непрочная, например, молекулярная, а сольватация значительная), вещество растворяется с выделением тепла. Его растворимость уменьшается с ростом температуры. Примером является смешение концентрированной серной кислоты с водой.

Не исключается и случай, когда тепловые затраты, связанные с разрушением кристаллической решётки и сольватацией, примерно одинаковы. Тогда тепловой эффект растворения близок к нулю, и температура не будет заметно влиять на процесс растворения такого вещества. Так, растворимость хлорида натрия очень слабо зависит от температуры.

Поскольку при смешении газов не происходит взаимодействия между молекулами, тепловые эффекты нулевые, и процесс идет исключительно за счет увеличения энтропии, как при образовании механической смеси, газовые смеси обычно не относят к растворам, несмотря на их гомогенность.

По содержанию растворённого вещества растворы разделяют на насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

**Насыщенным раствором** называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с твёрдым растворяемым веществом. Если содержание растворённого вещества в растворе меньше, чем в насыщенном растворе, то такой раствор называется **ненасыщенным**. Если же содержание растворённого вещества в растворе больше, чем в насыщенном растворе, то раствор называется **пересыщенным**.

Под динамическим равновесием понимают то, что уравниваются скорости двух процессов: перехода растворяемого вещества в раствор и выпадения его из раствора. Иными словами, насыщенный раствор характеризуется строго определённым содержанием растворимого вещества в фиксированном количестве растворителя при данной температуре.

Пересыщенный раствор находится в метастабильном (неустойчивом) равновесии. О его неустойчивости говорит то, что при физическом воздействии на него, например, встряхивании или образовании в растворе центра кристаллизации путём внесения кристалла, избыток растворённого вещества мгновенно выпадает в осадок: происходит кристаллизация вещества из пересыщенного раствора.

Также в зависимости от содержания растворённого вещества растворы разделяются на концентрированные и разбавленные. Эти понятия не надо путать с понятиями насыщенных и ненасыщенных растворов. Раствор может быть насыщенным, но в то же время и разбавленным. Примерами могут служить растворы всех труднорастворимых солей. Например, раствор сульфата бария, полученный сливанием растворов хлорида бария и сульфата натрия. И наоборот, концентрированный раствор необязательно будет насыщенным. Примером такого раствора является 90%-ный раствор серной кислоты.

Относительное содержание составляющих веществ в растворе называется **концентрацией**. Это важнейшая характеристика раствора.

## 6.3. Способы выражения концентраций

Существует много способов выражения концентраций в растворе. Наиболее распространенные из них:

**1.** Растворимость обычно определяется массой растворённого вещества в *ста граммах* растворителя. Но в общем случае растворимость как концентрация насыщенного раствора может быть выражена и в любых других единицах.

- **2.** Массовая доля это отношение массы вещества к массе раствора. Часто массовую долю выражают в процентах (количество *граммов* растворённого вещества, содержащееся в *ста граммах* раствора), раньше такой способ выражения концентрации называли процентной концентрацией.
- **3. Молярная концентрация** выражается количеством *молей* растворённого вещества в одном *литре* раствора.
- **4. Моляльная концентрация** соответствует количеству *молей* растворённого вещества, приходящемуся на *тысячу граммов* растворителя. **5. Мольная доля** любого содержащегося в растворе вещества равна
- **5.** Мольная доля любого содержащегося в растворе вещества равна отношению числа молей этого вещества к сумме количеств молей всех веществ, образующих данный раствор. Если умножить это отношение на сто, то получим концентрацию, выраженную в мольных процентах. Сумма мольных долей всех веществ, образующих раствор, равна *единице*.

#### 6.4. Факторы, влияющие на растворимость веществ

- **1. Природа веществ, образующих раствор**. Этот фактор хорошо иллюстрирует старое правило: *подобное растворяется в подобном*. Под подобием подразумевают природу химической связи в веществах, образующих раствор. Действительно, две неполярные жидкости будут смешиваться друг с другом неограниченно, а неполярная и полярная жидкости будут практически нерастворимы друг в друге. Ионные соединения, как правило, хорошо растворяются в сильно полярных растворителях.
- 2. Температура. Выше указывалось, как на зависимость растворимости от температуры влияет тепловой эффект растворения данного вещества в данном растворителе. Эта зависимость рассматривалась на примере процесса растворения твёрдых веществ. Для растворов двух жидкостей или твёрдых веществ друг в друге наблюдается более сложная зависимость. При одной температуре две жидкости могут неограниченно растворяться друг в друге. С повышением температуры в растворе может появиться два несмешивающихся слоя, другими словами, будет происходить расслаивание раствора на два насыщенных раствора одной жидкости в другой. С дальнейшим повышением температуры может опять произойти гомогенизация раствора, т. е. граница между слоями исчезает.

Для твёрдых растворов, компоненты которых ограниченно растворимы друг в друге, растворимость чаще всего с повышением температуры растёт, а выше определённой температуры начинает уменьшаться.

На растворимость газов в жидкостях температура влияет однозначно: с повышением температуры растворимость газов уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением температуры кинетическая энергия

молекул газа увеличивается, и, как следствие этого, увеличивается скорость их движения и длина свободного пробега. Молекулы растворённого газа легче покидают раствор, и концентрация их снижается.

3. Давление. По принципу Ле Шателье давление смещает равновесие в сторону уменьшения объёма системы. При растворении твёрдых веществ в жидкости объём меняется мало. Поэтому давление не будет существенным образом влиять на растворимость солей (здесь речь идёт о небольших давлениях, но если рассматривать растворимость при давлениях в несколько тысяч атмосфер, то тогда картина может значительно измениться). Аналогичное влияние давление будет наблюдаться и для смеси двух жидкостей.

Растворимость газов сильно зависит от давления, так как в этом случае происходит значительное изменение объёма системы. С увеличением давления растворимость газов увеличивается. Для смеси газов растворимость каждого из них определяется законом Генри:

Растворимость газа *прямо пропорциональна* его парциальному давлению над раствором.

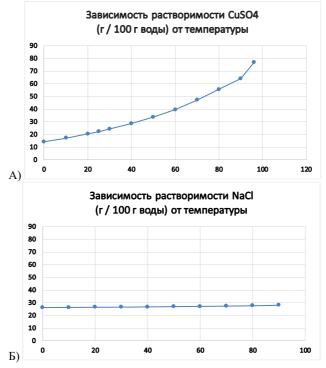
# 6.5. Перекристаллизация

Наиболее простым и эффективным способом очистки твёрдых веществ является **перекристаллизация**. Этот метод основан на различии их растворимости при разных температурах. Суть метода перекристаллизации заключается в получении насыщенного раствора основного вещества при одной температуре и пересыщенного при другой. Так как в очищаемой соли примесь содержится в незначительном количестве, она образует ненасыщенные растворы при этих температурах. Поэтому при изменении температуры из образовавшегося пересыщенного раствора кристаллизуется очищаемый компонент, а примесь остаётся в маточном растворе.

Существует несколько способов перекристаллизации. Чаще всего применяются два: с упариванием растворителя и без этой процедуры. Выбор одного из них в первую очередь зависит от температурной зависимости концентрации насыщенного раствора очищаемой соли. Если растворимость сильно (в несколько раз) меняется с изменением температуры, то растворитель не упаривают. Если же растворимость меняется незначительно, то примерно половину растворителя удаляют упариванием (рис. 43). Это связано со стремлением к максимальному выходу чистого препарата. При уменьшении растворимости от 40% до 5% очистка происходит значительно полнее, чем при уменьшении от 85% до 75%.

Выбор температуры приготовления насыщенного раствора очищаемого препарата определяется тепловым эффектом его растворения. Если растворение соли сопровождается поглощением тепла, насыщение раствора проводят при высокой температуре, а кристаллизацию – при низкой. Если, наоборот, вещество

растворяется с выделением тепла, то насыщенный раствор получают при низких температурах, а чистый препарат выпадает при высоких температурах. Между этими двумя операциями нерастворимые примеси отделяются фильтрованием.



**Рис. 43.** Типы зависимости растворимости от температуры, при которых рекомендуется перекристаллизация а) без упаривания; б) с упариванием растворителя

Количественно результаты перекристаллизации определяется коэффициентом очистки.

**Коэффициент очистки** – отношение содержания примеси в неочищенном продукте к содержанию примеси в препарате после очистки.

Казалось бы, для получения полностью очищенной соли достаточно одной перекристаллизации, так как раствор ненасыщен относительно примеси, и она должна полностью оставаться в маточном растворе. В действительности это не так. Выпадению осадка сопутствуют ряд процессов, снижающих эффективность очистки.

В первую очередь это **адсорбция** маточного раствора на мелких кристаллах, удельная поверхность которых достаточно велика. Адсорбцию можно уменьшить за счёт замедления кристаллизации осадка, при этом получаются более крупные

кристаллы. Но здесь возможен другой путь загрязнения — механический захват кристаллом примеси в виде маточного раствора. При выпадении крупных кристаллов в них образуются полости, куда и попадает маточный раствор. Полости зарастают при дальнейшем росте кристалла. Это явление называется окклюзией.

Третьим путём, приводящим к загрязнению продукта, является соосаждение примесей, изоморфных с очищаемым соединением. Явление изоморфизма наблюдается у соединений, имеющих сходный состав и кристаллическую решётку за счёт того, что их ионы отличаются по размерам не более, чем на 10–15 %, и имеют одинаковый заряд. Состав изоморфных соединений выражается сходными формулами. Примером таких соединений могут служить алюмокалиевые и хромоаммонийные квасцы: KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O.

Разделение таких веществ может быть достигнуто многократным повторением процесса перекристаллизации. Такая перекристаллизация называется дробной. Количество проведённых перекристаллизаций определяется так называемым коэффициентом распределения, показывающим, в каком отношении примесь распределяется между раствором и осадком. Чаще всего это отношение мольных долей примеси в растворе и осадке.

#### 6.6. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем

Фазовая диаграмма – это график, изображающий области существования фаз в координатах, например, Р (давление) – Т (температура). Закономерности построения фазовых диаграмм подчиняются правилу фаз. При этом используются следующие понятия: система, составляющее вещество, независимый компонент, фаза и степень свободы.

Определение понятия системы было введено в главе IV «Основы химической термодинамики». Там же была дана классификация систем по возможности обмена их веществом и энергией с окружающей средой. Рассмотренные ниже закономерности относятся к закрытым системам.

# 6.6.1. Число фаз

**Фазой** называется совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по всем химическим и физическим свойствам, не зависящим от количества вещества, и ограниченных от других частей поверхностью раздела.

Это определение фазы близко к определению гомогенной системы. С изменением какого-либо параметра системы свойство её внутри фазы меняется плавно, а на ее границе скачком.

Рассмотрим пример подсчёта числа фаз. При нагревании смеси хлоридов натрия и калия выше их температур плавления образуется расплав, при этом в равновесии с расплавом находится насыщенный пар. В этом случае система состоит из двух фаз: расплава и пара. При охлаждении расплава в зависимости от его состава происходит кристаллизация одной из солей. Число фаз возрастает до трёх: твёрдая соль, расплав и пар. При достижении определённой температуры из расплава начинает кристаллизоваться вторая соль. Число фаз становится равным четырём. Такое равновесие может осуществляться в системе только при строго заданных значениях давления и температуры.

#### 6.6.2. Независимые компоненты

Систему образуют несколько веществ. Каждое вещество, которое может быть выделено из системы, называется составляющим веществом или компонентом. Содержание этих веществ в системе отражается концентрацией. Составляющие вещества, концентрации которых в рассматриваемой системе могут быть изменены произвольно, называются независимыми составляющими веществами или независимыми компонентами. Иными словами, независимые компоненты — это индивидуальные вещества, которые, будучи взятыми в минимальном числе, достаточны для построения всей системы.

Так, для образования системы, состоящей из раствора соли в воде, достаточно два составляющих вещества: соль и вода. Произвольно можно менять количества этих двух веществ, поэтому система будет двухкомпонентной.

Иначе будет обстоять дело при растворении в воде не одной, а двух солей, например, хлорида натрия и нитрата калия. В растворе между этими веществами теоретически возможна обменная реакция:

В этом случае в системе присутствуют пять составляющих веществ: вода, хлориды натрия и калия, нитраты натрия и калия. Число же независимых компонентов будет равно четырём, так как растворение в воде любой комбинации из трёх перечисленных солей приводит к образованию в растворе некоторого количества четвёртой соли.

Таким образом:

**Число независимых компонентов** в системе равно числу составляющих веществ минус число уравнений реакций, связывающих эти вещества в момент равновесия.

#### 6.6.3. Степени свободы

Состояние системы определяется параметрами. Параметры состояния определяют совокупность физических и химических свойств системы. Они делятся на зависимые и независимые.

Под числом степеней свободы понимают число независимых параметров системы, которые можно изменять произвольно в некотором интервале, не меняя числа и вида фаз.

В большинстве случаев, но не всегда, в качестве независимых параметров выбирают те параметры, которые наиболее доступны точному измерению. Таковыми являются температура, давление и концентрации компонентов.

Рассмотрим пример. Пусть система состоит из какого-нибудь вещества и насыщенного пара над ним. В этом случае, выбрав произвольно температуру, уже нельзя произвольно изменять давление, не изменяя числа фаз в системе. Это происходит вследствие того, что каждой температуре соответствует строго определённое для каждого вещества давление насыщенного пара. В противном случае рассматриваемые две фазы не будут находиться в равновесии.

Если система образована несколькими веществами, то приходится учитывать состав системы и в качестве независимых переменных выбирать концентрации

компонентов. Здесь нужно помнить о том, что произвольно выбирают процентные концентрации не всех компонентов, так как концентрация одного компонента задаётся концентрациями остальных. Например, если система состоит из трёх компонентов: А, В и С, — то, задав произвольно концентрации двух компонентов, мы автоматически задаём концентрацию третьего, так как сумма процентных концентраций всегда равна 100%.

### 6.6.4. Правило фаз

Ответ на вопрос, может ли система, состоящая из определенного числа фаз и компонентов, при данных значениях параметров находиться в равновесии, получают на основе **правила фаз**  $^{70}$ . Его можно сформулировать следующим образом:

**Число степеней свободы** равновесной системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно **числу независимых компонентов** системы плюс **два** минус **число фаз**.

В виде уравнения правило фаз можно выразить следующим образом:

$$C = K + 2 - \Phi,$$
 [6.1]

или, меняя местами слагаемые:

$$C + \Phi = K + 2$$
.

где C — число степеней свободы,  $\Phi$  — число фаз, K — число независимых компонентов.

Число 2 появляется в уравнении в результате выбора в качестве независимых параметров системы давления и температуры. Если же система находится в магнитном или электрическом поле, то их надо тоже учитывать. В общем случае вместо двойки в правиле фаз должно стоять число независимых параметров системы, в том числе силовых полей, в которых она находится.

Если число компонентов в системе равно единице, в уравнение, описывающее состояние системы, входят три переменных: температура, давление и мольный объём<sup>71</sup>, из которых лишь два независимых. Примером связи этих параметров между собой могут служить уравнения Менделеева-Клайперона и Ван-дер-Ваальса. Поскольку состояние системы описывается тремя переменными, то для графического изображения зависимости этих величин друг от друга необходимо использовать трёхмерную систему координат, где по оси отложены измеряемые переменные величины. Такие диаграммы, которые позволяют проследить все фазовые превращения в системе в зависимости от изменения параметров, называются полными фазовыми диаграммами. Но, несмотря на полезность полного описания процессов, происходящих в системе, пользоваться трёхмерными диаграммами в повседневной работе не всегда удобно. Для простоты применения фазовых диаграмм в научных исследованиях используют

 $<sup>^{70}</sup>$  Впервые представлено Дж. Гиббсом в основополагающем труде «О равновесии гетерогенных веществ» (1875 — 1878).

<sup>71</sup> Мольный объём – объём, занимаемый молем вещества в любом агрегатном состоянии.

проекции объёмной диаграммы на ту или иную плоскость, проходящую через пару осей координат, или сечения, полученные при фиксированном значении одного переменного. Так как для однокомпонентных систем наиболее важными являются фазовые превращения, осуществляющиеся при изменении давления и температуры, для этих систем обычно рассматривают лишь «P-T» проекции фазовых диаграмм.

Применим правило фаз к однокомпонентной системе. Так как число компонентов равно единице, то зависимость между числом степеней свободы и числом фаз выразится, согласно уравнению [6.1], так:

$$C = 3 - \Phi$$
. [6.2]

Используя это уравнение, определим все виды равновесий между фазами, которые могут осуществляться в системе. По числу параметров, которые могут произвольно изменяться, фазовые равновесия делятся на дивариантные, моновариантные и нонвариантные.

Дивариантное равновесие может осуществляться в системе только тогда, когда число фаз в ней равно единице. Это утверждение следует из уравнения [6.2]: C = 3 - 1 = 2, таким образом, произвольно можно изменять два параметра. Такую зависимость можно описать уравнением:  $z = f\left(x,y\right)$ . Геометрическим образом такого равновесия в общем случае является поверхность, а в проекции – плоскость. Эта плоскость называется однофазной.

Когда в системе в равновесии находятся две фазы, будет осуществляться моновариантное равновесие: согласно уравнению [6.2], число степеней свободы будет равно единице (C=3-2=1). Произвольно можно изменять лишь один параметр (y=f(x)). Геометрическим образом моновариантного равновесия является кривая. На фазовой диаграмме эта кривая разграничивает две однофазные области.

Нонвариантным равновесием называется равновесие, которое осуществляется только при строго фиксированных значениях всех параметров системы. Произвольно нельзя менять ни один из них. В однокомпонентной системе такое равновесие наблюдается, когда в равновесии находятся три фазы. Геометрически такому равновесию на фазовой диаграмме будет соответствовать точка. Поскольку в равновесии находятся три фазы, точка будет общей для всех однофазных областей, и в ней сойдутся три двухфазные линии. Эта точка носит название тройной точки.

В однокомпонентной системе, согласно правилу фаз, не может находиться в равновесии более трёх фаз, так как в этом случае число степеней свободы будет равно отрицательной величине, что противоречит физическому смыслу.

То, что правило фаз накладывает ограничения на максимальное количество фаз, находящихся в равновесии, не означает, что индивидуальное вещество существует лишь в трёх фазах: газообразной, жидкой и твёрдой, и в системе может быть только одна тройная точка. Хорошо известно, что некоторые вещества в твёрдой фазе могут существовать в различных кристаллических модификациях (явление полиморфизма): например, ромбическая и моноклинная сера. Отсюда следует, что число фаз, реализующихся в системе, может быть больше трёх. Правило фаз не запрещает существование в однокомпонентной системе нескольких тройных точек.

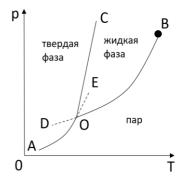
Рассмотрим примеры равновесий, которые могут встречаться в однокомпонентной системе.

Моновариантные равновесия: жидкость – пар, твёрдая фаза – пар, твёрдая фаза – жидкость, равновесие между двумя различными модификациями.

Нонвариантные равновесия: твёрдая фаза – жидкость – пар, две твёрдых фазы –жидкость, две твёрдых фазы – пар, три твёрдых фазы.

Если на оси ординат отложить давление, а по оси абсцисс – температуру, то, используя геометрические образы, соответствующие различным фазовым равновесиям, можно построить фазовую диаграмму однокомпонентной системы. Схема типичной диаграммы без учёта полиморфных превращений приведена на рис. 44.

Кривая АО отвечает зависимости давления насыщенного пара твёрдой фазы от температуры или зависимости температуры возгонки от давления. Линия ОВ соответствует зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры или зависимости температуры кипения от давления. Прямая ОС представляет зависимость температуры плавления от давления.



**Рис. 44.** Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Если продолжить линии АО и ОВ за тройную точку О, то их продолжения будут соответствовать зависимостям давления пара над переохлаждённой жидкой (пунктирная линия ОВ) и перегретой твёрдой (пунктирная линия ОЕ) фазами.

Как видно из рисунка, переохлаждённая жидкость при одной и той же температуре всегда имеет давление пара более высокое, чем твёрдая фаза. Это говорит о том, что переохлаждённая жидкость в области существования твёрдой фазы неустойчива (метастабильна), так как в системе устойчивой фазой является фаза, имеющая меньшее давление насыщенных паров. Поэтому кривые АО и ОВ на фазовой диаграмме должны располагаться всегда так, чтобы их продолжение попадало в поле того агрегатного состояния, которое не участвует в данном моновариантном равновесии. Эти пунктирные линии описываются тем же уравнением, что и основные.

Наклон кривых АО, ОВ и ОС определяется знаком производной dP/dT. Значение и знак этой производной можно получить, проанализировав уравнение Клаузиуса-Клапейрона, которое выглядит так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi,n}^0}{T\Delta V}$$
 [6.3]

где  $\Delta H_{\ \phi.\ n.}$  — энтальпия фазового перехода; T — температура;  $\Delta V$  — изменение мольного объёма вещества при фазовом превращении.

Из уравнения [6.3] видно, что знак производной определяется знаком  $\Delta V$ , так как энтальпия сублимации, испарения и плавления – положительные величины, а температура, выраженная в кельвинах, также положительна. При переходе

твёрдой фазы и жидкости в пар объём всегда увеличивается, поэтому кривые АО и ОВ наклонены вправо, так как их производная имеет знак плюс. Кривая ОС также, как правило, имеет наклон вправо вследствие того, что мольный объём жидкости для большинства веществ больше мольного объёма твёрдой фазы. Но встречаются и исключения. Для таких веществ, как вода, металлические висмут и галлий, мольный объём жидкости меньше мольного объёма твёрдой фазы, и линия ОС в этом случае будет наклонена к оси ординат.

Так как

$$\Delta H^0_{\text{субл.}} = \Delta H^0_{\text{испар.}} + \Delta H^0_{\text{плавл.}},$$
 [6.4]

производная dP/dT для кривой сублимации будет больше, чем для кривой испарения. Поэтому угол наклона кривой OB к оси температур больше.

Подставив в уравнение [6.3] вместо  $\Delta V$  полученное из уравнения Менделеева-Клайперона значение  $\Delta V$ = RT/P, получим:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\phi,n}^0 dT}{RT^2}$$

Проинтегрировав это уравнение в следующих пределах:

$$\int\limits_{P_2}^{P_1} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\varphi,\Pi.}^{\boldsymbol{0}}}{R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}},$$

получим уравнение зависимости давления насыщенного пара жидкости (твёрдой фазы) от температуры при условии, что энтальпия фазового перехода не зависит от температуры:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\phi, \pi}^0}{R\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}.$$
[6.5]

Из уравнения [6.5] следует, что кривые зависимости давления насыщенного пара от температуры представляют собой экспоненты.

Кривая зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры заканчивается в критической точке (см. рис. 44), когда исчезают различия между жидкостью и паром. Эта точка характеризуется строго определёнными для каждого вещества значениями температуры и давления, которые называются критическими. Отсюда следует различие по данному критерию между понятиями пар и газ.

**Пар** – это газообразное состояние вещества, находящегося при температурах ниже критической температуры. Вещество, находящееся в парообразном состоянии, можно увеличением давления перевести в жидкость.

Газ – это газообразное состояние вещества, находящегося при температурах выше критической температуры. Перевести газ в жидкость увеличением только давления невозможно. Для этого необходимо понизить его температуру таким образом, чтобы она опустилась ниже критической температуры.

Линия ОС зависимости температуры плавления от давления обычно заканчивается в другой тройной точке, соответствующей тройному равновесию: две твёрдых фазы – пар или две твёрдых фазы – жидкость (расплав).

Кривая зависимости насыщенного пара твёрдой фазы от температуры на P-T проекции заканчивается в нулевой точке. Однако это не означает, что мольный объём твёрдой фазы равен также нулю. Он стремится при  $0~\rm K$  к вполне конкретному значению.

## 6.7. Коллигативные свойства растворов

Добавление растворимого вещества к растворителю влияет на изменение физико-химических свойств не только растворённого вещества, но и самого растворителя. Изменение свойств растворённого вещества обусловлено образованием сольватов. Это выражается в изменении цвета, объёма и т. п. Основной причиной изменения свойств растворителя является уменьшение концентрации его свободных молекул. В первую очередь изменяются такие свойства, как давление насыщенного пара растворителя, температуры плавления и кипения раствора, а также осмотическое давление. Перечисленные свойства относятся к коллигативным свойствам растворов. Количественные измерения зависимости этих свойств от концентрации для разбавленных растворов подчиняются закону Рауля — Вант-Гоффа:

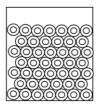
Свойства разбавленных растворов прямо пропорционально зависят от числа растворённых частиц.

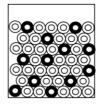
Это утверждение легко понять, рассмотрев следующий пример. Возьмём два герметично закрывающихся и имеющих одинаковые сечения цилиндра (см. рис. 45). В первый цилиндр нальём чистый растворитель, а во второй – раствор. Через некоторое время в цилиндрах установится равновесие жидкость – пар. Так как часть поверхности во втором цилиндре занята труднолетучими молекулами растворённого вещества, то в газе концентрация молекул растворителя будет меньше, чем в первом цилиндре. Следовательно, и давление насыщенного пара в первом цилиндре будет выше, чем во втором, иными словами: давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем.

Рассмотрим следствия, вытекающие из этого утверждения. На фазовой диаграмме однокомпонентной системы линия  $O^*B^*$  зависимости давления пара растворителя над раствором расположится ниже аналогичной кривой OB для чистого растворителя (см. рис. 45).

Отсюда вытекает первое следствие понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором:

Раствор **всегда** кипит при температуре **выше** температуры кипения чистого растворителя.

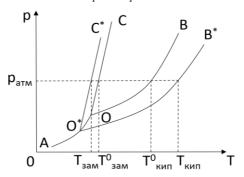




1-й цилиндр

2-й цилиндр

**Рис. 45**. Причина понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором



**Рис. 46.** Зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором и чистым растворителем

Жидкость закипает тогда, когда давление насыщенного пара над ней становится равным внешнему давлению. Из рис. 46 видно, что температура кипения раствора ( $T_{\text{кип}}$ ) больше, чем температура кипения чистого растворителя ( $T^0_{\text{кип}}$ ), т. к. давление насыщенного пара растворителя достигает атмосферного давления при более высокой температуре.

Начало кристаллизации жидкости начинается, когда сравниваются давления насыщенных паров над твёрдой и жидкой фазой. Из рис. 46 видно, что это происходит для раствора при более низкой температуре, чем для чистого растворителя ( $T^0_{3am} > T_{3am}$ ). Следовательно:

Раствор начинает замерзать при температуре более низкой, чем чистый растворитель.

Этим свойством растворов широко пользуются дворники для очистки тротуаров зимой ото льда. Если ко льду добавить соль, то образуется раствор, температура замерзания которого ниже температуры окружающей среды, и лёд тает.

Чем выше концентрация раствора, тем давление насыщенного пара растворителя над ним будет ниже, и раствор будет закипать при более высоких температурах, а замерзать при более низких. Отсюда:

$$\Delta T_{\text{кип. p-pa}} = EC;$$
 [6.6]

$$\Delta T_{\text{3am. p-pa}} = KC, \tag{6.7}$$

где E и K — константы пропорциональности, которые называются эбуллиоскопической и криоскопической постоянными, а C — моляльная концентрация раствора.

Моляльная концентрация в уравнениях [6.6] и [6.7] применяется вследствие того, что во всех других способах выражения концентраций количество растворителя зависит от количества растворенного вещества, а в моляльной концентрации фиксировано количество растворителя (1000 граммов). Так что изменение температуры плавления и кипения раствора будет зависеть лишь от количества частиц растворённого в нём вещества.

Физический смысл констант пропорциональности в уравнениях [6.6] и [6.7] легко сформулировать, допустив, что концентрация равна единице. Отсюда следует, что:

**Эбуллиоскопическая постоянная** равна моляльному **повышению** температуры кипения, а **криоскопическая постоянная** равна моляльному **понижению** температуры замерзания раствора.

Если в растворе растворено n граммов вещества в m граммах растворителя, то легко рассчитать моляльную концентрацию раствора. Для этого надо поделить массу растворённого вещества на M – его молярную массу, умножить на 1000 и разделить на массу растворителя. Получим, что

$$C = \frac{1000n}{M \cdot m} \,.$$

Подставив полученное выражение концентрации в уравнения [6.6] и [6.7], получим уравнения для вычисления изменений температур плавления и кипения для растворов:

$$\Delta T_{\text{\tiny 3am.}} = K \frac{1000n}{M \cdot m} \; ; \tag{6.8}$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \frac{1000n}{M \cdot m}.$$
 [6.9]

Способность понижать температуру плавления или повышать температуру кипения растворов используют для определения молярных масс новых соединений. Навески неизвестного вещества и растворителя можно взять с большой точностью. Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные определены с большой точностью для большого числа растворителей, и их значения можно найти в справочниках. Разность между температурами кипения чистого растворителя и раствора хорошо измеряется. Тогда в уравнениях [6.8] и

[6.9] единственной неизвестной величиной является молярная масса, которую можно таким образом определить очень точно. Эти методы применимы только для соединений, недиссоциирующих в выбранном растворителе.

Методами эбуллиоскопии и криоскопии можно вычислять и среднюю степень полимеризации, так как с помощью их находят среднюю молярную массу полимера, а молярная масса мономера известна.

Одним из свойств растворов, связанных с изменением количества свободных молекул растворителя, является **осмос**<sup>72</sup>. Осмотические явления возникают на границе двух растворов различной концентрации, разделённых полупроницаемой перегородкой. Полупроницаемая перегородка пропускает только молекулы растворителя и препятствует проникновению через неё частиц растворённого вещества.

Сущность явления осмоса состоит в том, что происходит выравнивание концентраций соприкасающихся растворов за счёт самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую перегородку из одного раствора в другой под влиянием разницы их концентраций.

Возьмём сосуд, в котором два раствора разделены гибкой полупроницаемой перегородкой (рис. 47).

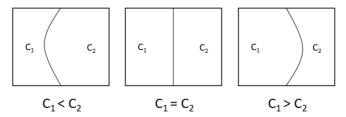


Рис. 47. Схема возникновения явления осмоса

При равенстве концентраций растворов число молекул растворителя, проходящих из одного раствора в другой в единицу времени, будет одинаковым, вследствие чего объёмы растворов не будут изменяться. Когда же концентрации растворов разные (см. рис. 47,  $C_1 < C_2$ ), то скорость перехода молекул растворителя из менее концентрированного раствора будет выше, чем из более концентрированного. Это приведёт в данном случае к увеличению правого объёма раствора и уменьшению левого. Осмос прекращается, когда концентрации в обоих растворах сравняются. Количественно это явление можно охарактеризовать величиной давления, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратилось проникновение молекул растворителя в раствор с большей

 $<sup>^{72}</sup>$  от греч. общос – «давление».

концентрацией соли из более разбавленного. Такое давление называется осмотическим давлением.

Рассчитать величину осмотического давления можно по формуле:

$$\pi = CRT, \qquad [6.10]$$

где  $\pi$  — осмотическое давление, C — молярная концентрация раствора (моль/л), R — универсальная газовая постоянная, T — температура в K.

Если выразить концентрацию через количество молей и объём в литрах: n/V и подставить это отношение в уравнение [6.10], получим выражение:

$$\pi V = nRT, ag{6.11}$$

напоминающее уравнение Менделеева-Клайперона для идеального газа.

Используя уравнение [6.11], сформулируем физический смысл осмотического давления:

**Осмотическое** давление — это такое давление, которое создавало бы растворённое вещество в количестве п молей, если бы оно находилось в объёме раствора в газообразном состоянии при данной температуре.

Явление осмоса играет большую роль в биологии, так как свойствами полупроницаемых перегородок обладают большинство тканей организмов. Процессы обмена веществ, усвоение пищи тесно связаны с этим явлением. Резь в глазах, возникающая у человека при нырянии, также обуславливается проницаемостью молекул воды через глазные ткани. Осмосом объясняется и невозможность существования пресноводных рыб в морской воде.

До этого момента рассматривались растворы, образованные веществами со значительно отличающимися давлениями насыщенных паров. Рассмотрим системы, образованные двумя неограниченно растворяющимися друг в друге жидкостями, которые имеют при данной температуре соизмеримые давления насыщенных паров. В растворе молекулы обеих жидкостей не взаимодействуют между собой, и энтальпия смешения в этом случае равна нулю, так как в растворе не происходит химического взаимодействия между веществами, образующих раствор. Такой раствор называется идеальным раствором.

Из термодинамики известно, что для идеальных растворов справедливо следующее выражение:

$$\mu_{A,x} = \mu^{o}_{A,x} + RT \ln N_A,$$
 [6.12]

где  $\mu_{A,ж}$  – химический потенциал компонента A в растворе или мольное изменение свободной энергии, равное  $RT\ln P_A$ , а  $\mu^o_{A,ж}$  – стандартный химический потенциал чистого компонента A, равный  $RT\ln P^0$ .  $N_A$  – мольная доля вещества A в растворе. При подстановке приведённых значений химических потенциалов уравнение [6.12] преобразуется в выражение:

$$RT \ln P_A = RT \ln P_A^0 + RT \ln N_A$$
.

Сократив на RT и избавившись от логарифмов, получим:

$$P_A = P^0_A N_A.$$
 [6.13]

Сумма мольных долей компонентов в двухкомпонентной системе равна единице ( $N_A+N_B=1$ ). Используя это соотношение, уравнение [6.13] легко преобразовать в:

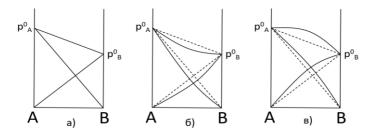
 $\frac{P_{A}^{0} - P_{A}}{P_{A}^{0}} = N_{B}.$  [6.14]

Это уравнение является математическим выражением **закона Рауля**<sup>73</sup>, который формулируется так:

**Относительное понижение** давления насыщенного пара растворителя равно **мольной доле** растворённого вещества.

Уравнение [6.13] является уравнением прямой линии. Оно также справедливо и для компонента В. На диаграмме состав — давление это будут линии, соединяющие значения давлений чистых компонентов с нулевой точкой.

Поскольку общее давление в системе равно сумме парциальных давлений, то линия, соединяющая точки  $P^0$ <sub>в</sub>, отражает зависимость общего давления от состава (см. рис. 48 а).



**Рис. 48.** Зависимости парциальных и общего давлений компонентов раствора от состава раствора

Идеальные растворы на практике встречаются очень редко. Чаще частицы веществ, образующих раствор, взаимодействуют друг с другом. Это и сольватация частиц растворённого вещества молекулами растворителя, и образование в растворе различных по составу комплексов, и другие взаимодействия. Если сила взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем сила взаимодействия между однородными молекулами, то переход в газовую фазу молекул компонентов затруднён, и парциальные давления будут меньше, чем в случае идеального раствора. В этом случае говорят, что наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля (см. рис. 48 б). Если же наоборот, силы

 $<sup>^{73}</sup>$  Открыт французским физико-химиком, профессором Гренобльского университета Ф. М. Раулем (10.05.1830 - 1.04.1901), широко применялся для определения молярных масс веществ в растворах.

взаимодействия однородных молекул между собой больше, чем разнородных, то это облегчает их переход из раствора в газ. Парциальные давления компонентов будут выше, чем если бы раствор был идеальным, и будут происходить положительные отклонения от закона Рауля (см. рис. 48 в).

Возможен также случай, когда для одного и того же раствора при одних концентрациях наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а при других положительные.

# 6.8. Физико-химические основы процесса разделения двух жидкостей перегонкой

Одной из часто встречающихся задач, встающей перед экспериментатором, является разделение двух жидкостей, смешивающихся друг с другом в любых соотношениях. Как уже было показано выше, растворение жидкостей друг в друге вызывает понижение давления насыщенных паров каждой из жидкостей. Общее давление пара смеси зависит от её состава, как следствие этого температура её кипения также будет зависеть от состава жидкой смеси.

На рис. 49 представлено сечение фазовой диаграммы системы, образованной двумя жидкостями, смешивающимися друг с другом в любых соотношениях, при постоянном давлении. Нижняя кривая отражает зависимость температуры начала кипения от состава раствора. Верхняя кривая описывает изменение состава насыщенного пара с ростом температуры, или зависимость температуры начала конденсации пара от его состава. Та и ТБ - температуры кипения чистых компонентов А и Б. Поскольку ТА < ТБ. компонент А называют низкокипящим или легколетучим, а Б высококипящим или труднолетучим. Между этими кривыми располагается двухфазная область.

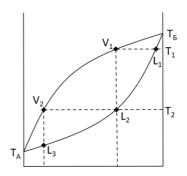


Рис. 49. Фазовая диаграмма системы, образованной двумя жидкостями, смешивающимися друг с другом в любых соотношениях

Рассмотрим процессы, протекающие при перегонке раствора, образованного двумя жидкостями, температуры кипения которых не сильно отличаются друг от друга. При нагревании раствора состава  $L_1$  давление насыщенного пара над ним возрастает до тех пор, пока не станет равным внешнему давлению. Это произойдёт при температуре  $T_1$ , при которой раствор начинает кипеть. При этом состав пара станет равным  $V_1$ . Он обогащен легкокипящим компонентом A по сравнению с исходным раствором. Вследствие этого в растворе, находящемся в колбе для перегонки, увеличивается содержание компонента B.

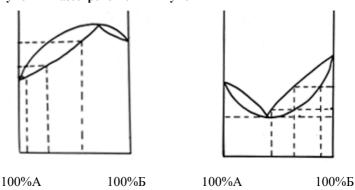
Образовавшийся пар поступает в дефлегматор, представляющий собой вертикальный холодильник с большой охлаждающей поверхностью. Здесь пар

конденсируется и начинает стекать обратно в колбу. Снизу этот стекающий раствор обогревается парами, температура которых выше температуры начала кипения сконденсированного раствора состава  $L_2$ . Этот раствор вновь закипает с образованием насыщенного пара, состав которого равен  $V_2$ . В паре компонент А будет содержаться ещё в большем количестве. При достаточно высоком дефлегматоре описанный процесс будет повторяться многократно. В конце концов на выходе из дефлегматора образуется пар, содержащий только легкокипящий компонент, а в колбе останется жидкий компонент Б. Такая перегонка называется фракционной.

Выше была рассмотрена фазовая диаграмма, на которой линия зависимости температуры начала кипения от состава и линия состава насыщенного пара не имеют общих точек. Иными словами, состав насыщенного пара во всём интервале концентраций не равен составу равновесного с ним раствора.

На рис. 50 приведены два варианта проекций фазовых диаграмм при постоянном давлении, на которых указанные выше зависимости имеют общую точку, в которой состав пара равен составу раствора. Это равенство уменьшает число степеней свободы на единицу, и по правилу фаз оно в этой точке становится равным нулю. Равенство числа степеней свободы нулю означает, что раствор данного состава кипит при постоянной температуре и называется азеотропноперегоняющимся составом или азеотропом.

Как видно из рис. 48, фазовые диаграммы могут иметь как максимум, так и минимум на кривой зависимости температуры начала кипения раствора от состава. Составы, соответствующие этим точкам, называются азеотропом с максимумом или азеотропом с минимумом.



**Рис. 50.** Примеры фазовых диаграмм, имеющих азеотропы с максимумом и минимумом температуры кипения

В случае, когда азеотроп имеет максимальную температуру кипения, он является труднолетучим составом относительно чистых компонентов. Поэтому из всех растворов, подвергающихся перегонке и лежащих слева и справа по составу от азеотропа, будут отгоняться чистые компоненты, и перегонка заканчивается получением раствора состава, равному составу азеотропа.

В случае систем с азеотропом с минимальной температурой кипения при перегонке растворов любого состава сначала отгоняется азеотропноперегоняющийся состав, а перегонка заканчивается отгонкой чистых компонентов A, если состав лежит слева от состава азеотропа, и Б, если справа.

Состав азеотропа зависит от давления. Поэтому при увеличении или уменьшении давления состав азеотропа может смещаться к одному из компонентов. В конечном счете температура точки максимума (или минимума) совпадет с температурой кипения одного из компонентов, и фазовая диаграмма примет вид диаграммы, представленной на рис. 49.

# После изучения §§ 6.1 – 6.8 вы должны:

- уметь выражать концентрацию вещества в виде молярной концентрации, моляльной концентрации, нормальной концентрации, массовой доли, мольной доли и производить пересчёт между единицами измерения концентрации;
- учитывать влияние физико-химических факторов при рассмотрении растворимости веществ;
- объяснять принцип очистки веществ методом перекристаллизации;
- анализировать фазовые диаграммы однокомпонентных растворов;
- рассчитывать значения температуры фазовых переходов растворов в зависимости от их концентрации;
- описывать процесс очистки веществ методом перегонки.

# Задачи с разбором

**1.** Какая масса серной кислоты содержится в 500 мл её 1 М раствора? Молярная масса серной кислоты 98 г/моль. В 500 мл 1 М раствора содержится 0,5 моль серной кислоты.

$$m(H_2SO_4) = v \cdot M = 0.5.98 = 49 \text{ }\Gamma.$$

Ответ: 49 г

**2.** А г оксида кальция внесли в избыток воды объемом В мл и получили прозрачный раствор. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

Взаимодействие оксида кальция с водой происходит в соответствии со следующей реакцией:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$
.

Количество CaO равно (A/56) моль, следовательно, масса Ca(OH)<sub>2</sub> составляет:

74 г/моль · (A/56) моль = 
$$(74A/56)$$
 г.

Подставляя в общую формулу расчета массовой доли, получаем:

$$\omega = \frac{74A/56}{A+B} = \frac{37A/28}{A+B}$$
.

**3.** Определите массовую долю (в %) веществ в растворе, полученном при сливании  $M_1$  г раствора гидроксида бария с массовой долей  $C_1$  (в %) и  $M_2$  г раствора серной кислоты с массовой долей  $C_2$  (в %).

В исходных растворах количества веществ составляют:

$$u_1 = \frac{C_1 M_1}{17100}$$
 моль  $Ba(OH)_2$ ;
$$u_2 = \frac{C_2 M_2}{9800}$$
 моль  $H_2SO_4$ .

Если  $v_1 < v_2$ , то

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(\frac{C_2M_2}{9800} - \frac{C_1M_1}{17100}) \cdot 98}{M_1 + M_2 - \frac{C_1M_1}{17100} \cdot 233}.$$

Если  $v_1 > v_2$ , то

$$\omega(\text{Ba(OH)}_2) = \frac{(\frac{C_1 M_1}{17100} - \frac{C_2 M_2}{9800}) \cdot 171}{M_1 + M_2 - \frac{C_2 M_2}{9800} \cdot 233}.$$

**4.** Для предотвращения замерзания водного раствора в 1 кг воды добавили 92 г глицерина. Найти значение температуры замерзания, если  $K_{\text{затв. воды}} = 1,86$ .

Молярная масса глицерина равна 92 г/моль. Тем самым, моляльная концентрация раствора глицерина равна 1 моль / 1000 г растворителя.

$$\Delta T_{\text{зам. p-pa}} = K_{\text{затв. воды}} C_{\text{глицерина}} = 1,86.$$

Ответ: 1,86°С.

**5\*.** В некотором количестве граммов воды растворили некоторое количество граммов некоторого кристаллогидрата, содержащего некоторое количество молей кристаллизационной воды. Рассчитать процентную концентрацию полученного раствора.

Пусть формула кристаллогидрата  $X \cdot nH_2O$ .

Даны: M(X),  $m(\kappa p)$ , m(воды), n.

$$M(\kappa p) = M(X) + 18n;$$
  
 $v(X) = m(\kappa p) / (M(X) + 18n);$   
 $m(X) = M(X) \cdot v(X) = M(X) \cdot m(\kappa p) / (M(X) + 18n);$   
 $m(p-pa) = m(\kappa p) + m(\omega \partial \omega);$   
 $\omega = (m(X) / m(p-pa)) \cdot 100 \%.$ 

Тогда:

$$\omega = \frac{M(X) m(\kappa p)}{(M(X) + 18n)(m(sodu) + m(\kappa p))} \cdot 100 \%.$$

#### Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Как на основании измерения температур кипения чистой воды и водных 1 % растворов веществ A и B с известными формулами определить, какое из них является электролитом (ионным)?
- **2.** Сколько воды надо прибавить к 200 мл 40 %-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл), чтобы получить 10 %-ный раствор?
- **3.** К  $200 \, \Gamma \, 24 \, \%$ -ного раствора нитрата аммония  $NH_4NO_3$  добавили  $100 \, \Gamma$  воды. Какова массовая доля нитрата аммония в полученном растворе?
- **4.** В 1 л воды (плотность 1,0) при нормальных условиях растворили 2,24 л этанола  $C_2H_5OH$  (плотность 0,79). Какова будет массовая доля вещества в растворе?
- **5.** Плотность 20 %-ного раствора гидроксида натрия 1,1 г/мл. Какова молярная (моль/л) концентрация этого раствора?
- **6.** Чему равна массовая доля хлорной кислоты  $HClO_4$  в водном растворе, в котором число атомов кислорода в 10 раз больше числа атомов хлора?
- 7. Определить концентрацию раствора ацетата натрия, полученного при прокаливании кристаллогидрата  $NaCH_3COO\cdot 10H_2O$  и растворении его в собственной кристаллизационной воде.
- **8.** Растворимость иодида бария в абсолютном спирте равна 77 г / 100 г спирта при 25°С. Найти процентную концентрацию насыщенного раствора.
- 9. Нитрат натрия можно получить осторожным растворением карбоната натрия в точно рассчитанном количестве 60 %-ной азотной кислоты и последующим охлаждением образующегося раствора. Вычислите выход соли (в % от теоретического), выпадающей в виде кристаллов при охлаждении раствора, если массовая доля соли в насыщенном растворе после охлаждения равна 43 %.
- **10.** Какую массу  $AgNO_3$  необходимо добавить к 100,0 г 5,5 M раствора HCl (плотность 1,10 г/мл), чтобы получить раствор, в котором массовая доля азотной кислоты равна 10,0%?
- **11.** Сколько граммов кристаллогидрата  $MgSO_4\cdot 7H_2O$  необходимо добавить к 100 мл 5%-го раствора сульфата магния (плотность 1,03 г/мл), чтобы получить 10%-ный раствор?

- 12. Вычислите массу хлорида натрия, содержащегося в насыщенном при 30°C растворе массой 200 г, если растворимость соли при этой температуре 381 г/л воды. Какова массовая доля растворенного вещества в %? Какова молярная концентрация этого раствора, если его плотность 1,22 г/мл?
- **13.** Растворимость сульфата калия при  $80^{\circ}$ С и  $10^{\circ}$ С соответственно равна 214 и 93 г/л воды. Какая масса сульфата калия выделится при охлаждении до  $10^{\circ}$ С насыщенного при  $80^{\circ}$ С раствора массой 60,7 г?
- **14.** Растворимость диоксида углерода при  $0^{\circ}$ С и 1 атм 171 мл на 100 г воды. Какой объем  $CO_2$  выделится из 0,5 л газированной воды, насыщенной углекислотой при  $0^{\circ}$ С и 2 атм?
- **15.** В сосуде, содержащем воду и лед, поддерживается постоянная температура ноль градусов. Потом в сосуд насыпали соли.
  - а) как изменится скорость растворения льда?
  - б) как изменится скорость кристаллизации воды?
- в) что будет наблюдаться, если и после добавления соли температуру 0°С будут продолжать поддерживать?
- **16.** Замкнутый термостатируемый сосуд частично заполнен водой, остальную его часть занимают только пары воды. Потом в сосуд бросили соли. Температура все время постоянна.
  - а) как изменится скорость испарения воды?
  - б) как изменится скорость конденсации воды?
  - в) как изменится давление в сосуде?
- 17. Сосуд с чистой водой перегородили на две половинки полупроницаемой мембраной маленькие молекулы воды могут проникать сквозь поры в мембране, а большие молекулы сахара не могут. Потом в правую половину сосуда насыпали сахара.
  - а) как изменится скорость проникновения воды слева направо?
  - б) как изменится скорость проникновения воды справа налево?
  - в) что мы будем наблюдать через некоторое время?
- **18.** Рассчитайте, сколько г хлорида натрия и хлорида кальция необходимо, чтобы растопить 1 кг льда при температуре -15°C. Какова будет массовая доля хлорид-ионов в растворе в обоих случаях?
- **19.** Насколько понизится давление паров воды, если в 1000 г воды растворить 100 г сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ? Давление паров чистой воды при 25°C равно 23,8 мм рт. ст.

# Теория электролитической диссоциации

#### 7.1. Явление электролитической диссоциации

При определении температур замерзания и кипения растворов различных неорганических солей и веществ, молекулы которых полярны, выяснилось, что растворённое вещество изменяет температуры фазовых переходов в растворах значительно сильнее, чем это следовало из расчетов по формулам [6.8] и [6.9].

Кроме того, опыты по пропусканию электрического тока через растворы и расплавы солей показали, что эти растворы являются достаточно хорошими проводниками. Всё это говорит о том, что в растворах и расплавах образуются заряженные частицы и в этих смесях их намного больше, чем растворённых молекул. О существовании в растворе положительных и отрицательных ионов говорит тот факт, что при прохождении электрического тока через раствор (при процессе электролиза) ионы разряжаются на разных электродах. Положительно заряженные ионы называются катионами, так как они разряжаются на отрицательно заряженном электроде — катоде, а отрицательно заряженные ионы — анионами. Анионы разряжаются на положительно заряженном электроде — аноде.

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, получили название электролиты, а вещества, не проводящие электрический ток в растворах и расплавах — неэлектролиты. Явление распада при растворении молекул растворённого вещества на положительно и отрицательно заряженные ионы получило название электролитической диссоциации<sup>74</sup>.

Явление электролитической диссоциации объясняется тем, что взаимодействие полярных молекул растворителя с молекулами растворённого вещества с полярной связью, например, хлороводорода, приводит к ослаблению связи между атомами, образующими молекулы вещества, и полному их распаду на ионы (рис. 51). Полярные молекулы растворителя разрушают ионную кристаллическую решётку за счёт электростатического взаимодействия с ионами, из которых построены твёрдые соли. Таким образом, растворение ионного кристалла всегда сопровождается электролитической диссоциацией.

<sup>74</sup> Теория сформулирована Сванте Аррениусом в 1887 г.

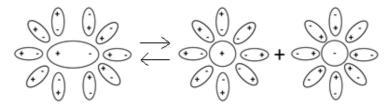


Рис. 51. Схема диссоциации молекулы в растворе на ионы

Количественно процесс электролитической диссоциации характеризуется двумя величинами: как обратимый равновесный процесс константой равновесия, которая называется константой электролитической диссоциации, и степенью диссоциации.

**Степень электролитической диссоциации** показывает, какая доля молекул данного вещества распалась на ионы в растворе.

$$\alpha = N/N_0, [7.1]$$

где  $\alpha$  — степень электролитической диссоциации,  $N_0$  — число растворённых молекул, а N — число молекул, распавшихся на ионы. Величина  $\alpha$  может быть выражена в процентах (для чего её умножают на 100).

По величине степени диссоциации все электролиты разделяются на три группы: сильные, средние и слабые.

Если  $\alpha$  имеет значения меньше или равно 1, но больше 0,3, то такие электролиты называют **сильными электролитами**. К сильным электролитам относятся соли<sup>75</sup>, щёлочи, многие неорганические кислоты.

У **средних электролитов** значение степени диссоциации лежит в пределах  $0.3 \ge \alpha > 0.03$ . Примером такого электролита может служить ортофосфорная кислота.

К слабым электролитам относятся соединения, имеющие степень диссоциации меньше 0,03. Слабыми электролитами являются органические кислоты и основания. Слабыми электролитами могут быть и неорганические соединения. Это основания многозарядных катионов, заряд которых больше двух. К ним же относятся и некоторые неорганические кислоты.

Поскольку процесс электролитической диссоциации является равновесным процессом и его можно в общем случае описать уравнением:

<sup>75</sup> Иногда в пример солей, якобы являющихся слабыми электролитами, приводят хлорид и цианид ртути (II), роданид железа (III), иодид кадмия и др. Однако данные вещества представляют собой не соли, а нейтральные комплексные соединения. Строение солей ионное, а у этих веществ связи между центральным атомом и лигандами ковалентные (см. часть VIII).

$$A_nB_m \implies nA^{m+} + mB^{n-}$$

то можно применить к нему закон действующих масс и записать для этого равновесия соответствующую константу:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[A^{\text{m}+}]^{\text{n}}[B^{\text{n}-}]^{\text{m}}}{[A_{\text{n}}B_{\text{m}}]}.$$
 [7.2]

Выражение [7.2] является полной константой диссоциации. На самом же деле диссоциация молекул происходит ступенчато по стадиям, когда молекула диссоциирует сначала на два иона, затем образовавшийся сложный анион или катион в свою очередь распадается на катион и другой анион и т. д. Каждая стадия характеризуется своей константой диссоциации, которые называются первой константой для первой стадии, второй для второй и т. д. Например:

$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
 и  $HCO_3^- \longrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ 
 $K_1^a = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$   $K_2^a = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$ 

Чаще дело имеют с этими константами, и очень редко с полными.

Уравнение [7.2] строго применимо только для идеальных растворов. Но при концентрациях электролитов, меньших или незначительно превышающих одномолярные, результаты расчётов с использованием этих выражений для констант диссоциации слабых электролитов отличаются от истинных незначительно.

# 7.1.1. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации

- 1. **Природа растворённого вещества**. Под природой растворённого вещества в данном случае подразумевают природу химической связи в молекулах растворённых веществ. Чем более полярна химическая связь, тем выше степень диссоциации. Вещества с ионной химической связью относятся к сильным электролитам. Ковалентной полярной связью обладают, как правило, средние и слабые электролиты.
- 2. Природа растворителя. Чем более полярен растворитель, тем выше степень диссоциации растворённого вещества. Мерой полярности молекул растворителя может служить величина их дипольного момента. Но полярность растворителя в целом лучше характеризует диэлектрическая постоянная, т. е. величина, показывающая во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме. Если растворить хлороводород в воде и спирте, то в спирте степень диссоциации его меньше, поэтому кислотные свойства хлороводорода

будут выражены слабее.

3. Концентрация растворённого вещества. Увеличение содержания растворённого вещества в растворе приводит к уменьшению степени его диссоциации, так как молекула растворённого вещества будет взаимодействовать с меньшим количеством молекул растворителя. Пусть концентрация  $A_nB_m$  равна C моль/ $\pi$ , а степень диссоциации равна  $\pi$ . Тогда концентрации ионов  $\pi$ 0 в будут соответственно равны  $\pi$ 1 и  $\pi$ 2. Концентрация недиссоциированных молекул  $\pi$ 3 равна (1 —  $\pi$ 1)С. Подставив эти значения в уравнение [7.2], получим:

$$K = \frac{(n\alpha C)^{n} (m\alpha C)^{m}}{(1-\alpha)C}.$$
 [7.3]

Так как для слабых электролитов степень диссоциации не превышает 0,03, членом  $(1-\alpha)$  можно пренебречь. Сократив на C, получим следующее уравнение:

$$K = n^{n} m^{m} \alpha^{n+m} C^{n+m-1}$$
. [7.4]

Выражение [7.4] связывает полную константу диссоциации электролита, который диссоциирует на n катионов и m анионов, со степенью диссоциации и концентрацией раствора. В простейшем случае, если электролит диссоциирует на два иона (n=1 и m=1), уравнение [6.13] примет вид:

$$K = \alpha^2 C. ag{7.5}$$

Это уравнение является математическим выражением закона разведения Оствальда  $^{76}$ .

- 4. **Температура**. При повышении температуры степень диссоциации увеличивается. Это происходит потому, что с повышением температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов в молекуле, и связь между ними ослабевает. Одновременно увеличивается скорость движения молекул растворителя и их кинетическая энергия, что также способствует распаду молекул растворённого вещества на ионы за счёт большего числа их столкновений с молекулами растворителя.
- 5. **Наличие в растворе одноимённых ионов**. Добавление к раствору слабой кислоты её соли или более сильной кислоты приводит к уменьшению степени диссоциации. Причину этого уменьшения легко объяснить, применив принцип Ле Шателье к равновесию:

Вильгельм Фридрих Оствальд (2.09.1853 – 4.04.1932) – немецкий физико-химик, профессор Лейпцигского университета. Основные труды посвящены химии растворов и химическому катализу. Удостоен Нобелевской премии по химии 1909 г.

<sup>76</sup> Закон выведен в 1888 г. В. Оствальдом на основании его экспериментальных данных и послужил подтверждением ранее выдвинутой Аррениусом теории электролитической диссоциации.

$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$
.

Увеличение концентрации любого из продуктов диссоциации приводит к сдвигу равновесия влево и увеличению концентрации непродиссоциировавших молекул кислоты. Это в свою очередь, согласно уравнению [7.1], означает уменьшение степени диссоциации.

#### 7.1.2. Коллигативные свойства растворов электролитов

В § 6.7 были разобраны коллигативные свойства растворов неэлектролитов, и указывалось на возможность использования их для определения молярных масс этих соединений. Попытки применения методов криоскопии и эбуллиоскопии к нахождению молярных масс диссоциирующих в растворе соединений оказывались неудачными. Эти значения получались завышенными. Для растворов одной и той же концентрации и с известной молярной массой растворённого вещества оказывалось, что отношения экспериментально полученных изменений температур замерзания и кипения, осмотического давления к теоретически рассчитанным без учёта диссоциации были равными. Это отношение было названо изотоническим коэффициентом, т. е. поправочным множителем, приравнивающим свойства растворов электролитов к свойствам растворов неэлектролитов.

Физический смысл изотонического коэффициента легко понять, рассмотрев следующее соотношение. Пусть число молекул растворённого вещества равно  $N_0$ , степень его диссоциации  $\alpha$ , а при диссоциации растворённое вещество распадается на п частиц. Тогда число частиц, образовавшихся в растворе в результате диссоциации, будет равно  $\alpha nN_0$ . Число недиссоциированных молекул в растворе окажется равным  $(1-\alpha)N_0$ , а общее число частиц в растворе электролита  $\alpha nN_0 + (1-\alpha)N_0$ . Так как коллигативные свойства растворов определяются числом растворённых частиц, то изотонический коэффициент, равный отношению экспериментальной величины к теоретически рассчитанной, будет описываться следующим выражением:

$$i = \frac{\alpha n N_0 + (1 - \alpha) N_0}{N_0} = \alpha n + 1 - \alpha.$$
 [7.6]

Иными словами, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз число частиц в растворе больше числа растворённых молекул.

Поскольку число частиц в растворе электролита явно не меньше, чем число растворённых молекул, то изотонический коэффициент должен быть не меньше единицы. Но это утверждение не всегда справедливо, и эмпирический изотонический коэффициент может принимать значения меньше единицы<sup>77</sup>.

Выразив из соотношения [7.6] α, получим:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}.\tag{7.7}$$

<sup>77</sup> Это может быть связано с образованием ассоциатов.

В формулах для расчёта понижения температуры замерзания [6.8], повышения температуры кипения [6.9] и осмотического давления [6.10] для электролитов появится изотонический коэффициент, и они примут следующий вид:

$$\Delta T_{\text{п.л.}} = iK \frac{1000\text{n}}{\text{Mm}} ; \qquad [7.8]$$

$$\Delta T_{\text{\tiny KMII.}} = iE \, \frac{1000\text{n}}{\text{Mm}} \, ; \tag{7.9}$$

$$\pi = iCRT. [7.10]$$

#### 7.1.3. Основы теории растворов сильных электролитов

Зная величину изотонического коэффициента, полученного экспериментально с применением метода либо эбуллиоскопии, либо криоскопии, можно вычислить значение степени диссоциации для раствора сильного электролита (см. уравнение [7.7]). Эти значения колеблются в зависимости от концентрации раствора в пределах 0,9–0,97. В то же время измерения электропроводности растворов показывают, что в растворах сильных электролитов отсутствуют недиссоциированные молекулы. Возникает противоречие между двумя методами исследования растворов сильных электролитов. Это противоречие удалось устранить, выдвинув следующее предположение.

Как уже отмечалось выше, при растворении солей в растворе происходит не только разрушение ионной кристаллической решётки, но и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя, в результате которого получаются сольватированные частицы (см. рис. 51). За счёт распределения заряда иона по поверхности сольватной оболочки образовавшиеся конгломераты остаются заряженными и могут электростатически взаимодействовать с другими частицами, имеющими противоположный заряд. В результате этого в растворе появляются нейтральные частицы, которые ведут себя как недиссоциированные молекулы. Такие частицы называются ионными парами. Ионную пару нельзя рассматривать как молекулу, так как расстояние между ионами в ней за счёт сольватных оболочек ионов значительно больше, чем в недиссоциированных молекулах. Но в то же время существование ионных пар в растворе оказывает своё влияние на его физико-химические свойства, так как оно влияет на подвижность ионов. Поэтому растворы сильных электролитов не могут корректно характеризоваться таким понятием, как степень диссоциации. Для их характеристики введено понятие кажущейся степени диссоциации. На основании измерений нам кажется, что часть «молекул» сильного электролита не продиссоциировала в растворе, тогда как на самом деле образовалась ионная пара.

Применять понятие константы диссоциации для сильных электролитов также становится невозможным, так как в её знаменателе фигурирует значение концентрации недиссоциированных молекул растворённого вещества, которое для сильного электролита близко к нулю. Поэтому для характеристики растворов сильных электролитов вводится понятие активных концентраций молекул и ионов. Эти концентрации связаны с истинными концентрациями простым соотношением:

$$\mathbf{a}_{\mathbf{A}^{+}} = f_{A^{+}}[\mathbf{A}^{+}],$$
 [7.11]

где  $a_{A^+}$  – активная концентрация иона  $A^+$ ,  $f_{A^+}$  – его коэффициент активности,  $[A^+]$  – истинная концентрация иона  $A^+$ . Аналогичным образом выражаются и активные концентрации отрицательных ионов и недиссоциированных молекул.

**Коэффициент активности** определяет отклонение свойств растворов сильных электролитов от свойств идеальных растворов. В свою очередь он зависит от состава и концентрации раствора.

Используя выражения активных концентраций молекул и ионов, на которые они распадаются, можно теперь записать и выражение для константы диссоциации, например, молекулы AB:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{a_{\text{A}+} \cdot a_{\text{B}-}}{a_{\text{AB}}}.$$
 [7.12]

Поскольку в растворах сильных электролитов наблюдаются сильные электростатические взаимодействия, то записанная константа, в отличие от константы диссоциации слабого электролита, будет зависеть от наличия в растворе любых посторонних заряженных частиц. Поэтому сравнивать константы диссоциации сильного электролита в разных растворах можно только при одной и той же ионной силе раствора.

Ионная сила раствора является количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий и равна:

$$J = 0.5 \sum C_{i} Z_{i}^{2}.$$
 [7.13]

где J – ион<br/>ная сила раствора,  $C_{\rm i}$  – концентрация і-го<br/>– иона в растворе, а  $Z_{\rm i}$  – заряд і-го иона.

Ионная сила и коэффициент активности связаны между собой следующим выражением, предложенным Дебаем и Хюккелем<sup>78</sup>:

$$\lg f_i = -0.5Z_i^2 \sqrt{J}$$
 [7.14]

Формула [7.14] справедлива лишь при значениях ионной силы, меньших 0,01.

# 7.2. Произведение растворимости

В предыдущем разделе (§ 7.1) рассматривались растворы сильных электролитов, достаточно хорошо растворимых в воде. Но имеется большое количество малорастворимых солей. Они при растворении

<sup>78</sup> Выражение является частью теории сильных электролитов, разработанной П. Дебаем и Э. Хюккелем в 1923 г.

Петер Йозеф Вильгельм Дебай (24.03.1884 – 2.11.1966) – нидерландский физикохимик, лауреат Нобелевской премии по химии 1936 г. Основные труды посвящены изучению теплоёмкости твердого тела, рассеяния рентгеновских лучей, квантовой теории, поляризации молекул, химии растворов, рассеянию света, физике полимеров.

Эрих Хюккель (9.08.1896 — 16.02.1980) — немецкий физико-химик, профессор Марбургского университета. Основные работы посвящены химии растворов и квантовой механике.

образуют разбавленные насыщенные растворы, т. е. в них осуществляется гетерогенное равновесие, которое описывается уравнением:

$$A_nB_{m \text{ kpuct.}} \longrightarrow nA^{m+} + mB^{n-}$$
.

Применим к нему закон действующих масс. Тогда константа этого равновесия запишется так:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{a_{A_n B_m}},$$

а так как активность твёрдого вещества в таком равновесии равна единице, то получим выражение, которое называется произведением растворимости данной соли:

$$\Pi P (A_n B_m) = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m.$$
 [7.15]

**Произведением растворимости** сильного малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при постоянной температуре называется произведение концентраций ионов в степенях, соответствующих индексам в формуле соединения.

Произведение растворимости является важной характеристикой труднорастворимого вещества, с помощью которой можно сформулировать условия растворения и выпадения осадка. Произведения растворимости принимают различные значения, ориентировочно от  $10^{-5}$  до  $10^{-50}$ . Если произведение концентраций ионов в растворе больше произведения растворимости для данной соли, то раствор этой соли является пересыщенным и выпадает осадок.

$$[A^{m+}]^n[B^{n-}]^m > \Pi P(A_n B_m).$$
 [7.16]

Неравенство [7.16] отражает условие выпадения осадка.

Рассмотрим следующий пример. Смешаем раствор нитрата серебра и раствор хлорида натрия. Так как обе соли хорошо растворимы в воде, то концентрации их в растворе относительно велики, и заведомо можно утверждать, что в растворе реализуется неравенство:

$$[Ag^+]$$
  $[Cl^-] > \Pi P (AgCl)$ ,

так как ПР (AgCl) равно  $1,78\cdot 10^{-10}$ . Если же взять очень разбавленные растворы, то осадок выпадать не будет, так как

$$[Ag^+]$$
  $[Cl^-]$   $<$   $\Pi P$   $(AgCl)$ .

Это говорит о том, что раствор будет ненасыщенным относительно хлорида серебра.

Приведённый случай реализуется вследствие того, что у нас нет ограничений ни по одной концентрации ионов в растворе.

Но бывают случаи, когда надо предсказать, при смешении каких растворов будет выпадать осадок, если концентрация одного из ионов в растворе лимитируется произведением растворимости или какой-либо другой константой. Например, надо установить, в каком случае будет выпадать осадок: при смешении растворов хлорида кальция и сульфата бария или при смешении растворов хлорида бария и сульфата кальция.

Рассмотрим величины произведений растворимости сульфатов кальция и бария. Они, соответственно, равны  $2,3\cdot 10^{-5}$  и  $1,05\cdot 10^{-10}$ . Рассчитав из этих величин концентрацию лимитирующего иона, в данном случае концентрацию сульфат-аниона в насыщенном растворе, приходим к следующему неравенству:

$$[SO_4^{2-}]$$
 из ПР (CaSO<sub>4</sub>) >  $[SO_4^{2-}]$  из ПР (BaSO<sub>4</sub>), [7.17]

так как концентрация сульфат-ионов равна в этом случае корню квадратному из произведения растворимости.

Следовательно, при приливании насыщенного раствора сульфата кальция к раствору хлорида бария будет выпадать осадок сульфата бария, а в обратном случае — нет. Иными словами, даже такой малой концентрации сульфат-иона, которая имеется в насыщенном растворе сульфата кальция, будет достаточно для выпадения менее растворимого сульфата бария, так как высокая концентрация ионов бария обеспечивается хорошей растворимостью его хлорида.

Неравенство [7.17] будет условием выпадения осадка в случае, когда в растворе концентрация иона, необходимая для превышения произведения растворимости, лимитируется либо величиной другого произведения растворимости, либо константой диссоциации слабого электролита.

Если произведение концентраций ионов, образующих труднорастворимую соль, меньше её произведения растворимости, раствор этой соли будет ненасыщенным, и осадок растворится. Иными словами, неравенство:

$$[A^{m+}]^n[B^{n-}]^m < \Pi P(A_n B_m)$$
 [7.18]

является условием растворимости труднорастворимых солей.

Для того чтобы растворить осадок, нужно уменьшить концентрацию катиона либо аниона. Это достигается несколькими путями: например, понижением концентрации катиона за счёт связывания его в комплексный ион; связыванием аниона в плохо диссоциируемый ион; переводом его в другой анион за счёт окисления, и т. д. Для солей, имеющих очень малые произведения растворимости, используются одновременно разные приёмы. Рассмотрим несколько случаев.

Первый случай: анион связывается в плохо диссоциируемое соединение. Наиболее типичным здесь является растворение осадка солей слабых кислот растворами сильных кислот:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$
.

Поскольку причиной растворения сульфида железа является уменьшение концентрации в растворе сульфид-иона за счёт образования сероводорода, то условие растворения запишется следующим неравенством:

$$[S^{2-}]$$
 из ПР FeS >  $[S^{2-}]$  из  $K_{\text{лисс.}}$  H<sub>2</sub>S. [7.19]

т. е. концентрация сульфид-ионов, определяемая в растворе произведением растворимости сульфида железа, должна превышать концентрацию сульфид-ионов, найденную из константы диссоциации сероводородной кислоты при достаточной концентрации ионов водорода в растворе.

Второй случай. Написанное неравенство реализуется не для всех сульфидов, а только для сульфидов, имеющих произведение растворимости большее, чем  $10^{-24}$ . Если произведение растворимости меньше, чем указанная величина, даже при больших концентрациях ионов водорода в растворе сульфид-ионов недостаточно для достижения равновесного значения концентрации, найденного из константы диссоциации сероводородной кислоты. Растворение осадка не происходит, так как знак «больше» в неравенстве [7.19] меняется на знак «меньше», что означает нерастворимость осадка. Тогда, чтобы понизить концентрацию сульфидиона в растворе, его переводят в сульфат-анион окислением азотной кислотой:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3CuSO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O.$$

Третий случай: катион связывается в комплекс, за счёт чего его концентрация в растворе уменьшается. Этот случай рассмотрим на примере растворения галогенидов серебра в различных комплексообразователях. Хорошо известно, что, например, хлорид и бромид серебра растворяются в растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса:

$$AgBr+2NH_3=[Ag\ NH_3)_2]Br.$$

Это происходит из-за того, что концентрация ионов серебра, определяемая произведением растворимости этих солей, достигает равновесного значения, найденного из константы нестойкости аммиачного комплекса  $[\mathrm{Ag}\ \mathrm{NH_3})_2]^+$ :

$$[\mathrm{Ag^+}]$$
 из  $\Pi\mathrm{P}\ \mathrm{AgBr} > [\mathrm{Ag^+}]$  из  $K_{\mathrm{нест.}}$  комплекса

Иодид серебра растворяться в аммиаке не будет, так как его произведение растворимости мало и концентрации ионов серебра

недостаточно для превышения равновесной концентрации  $Ag^+$  из константы нестойкости аммиачного комплекса, и для растворения иодида серебра следует подобрать комплексообразователь с меньшей константой нестойкости, например, тиосульфат  $S_2O_3^{2-}$ .

Четвёртый случай заключается в понижении концентраций как катиона, так и аниона. Классическим примером этого является растворение сульфида ртути в царской водке (смеси соляной и азотной кислот):

$$HgS + 4HCl + 8HNO_3 = H_2[HgCl_4] + H_2SO_4 + 8NO_2 \uparrow + 4H_2O.$$

В этом случае потребовалось снижать концентрацию катиона в растворе за счёт комплексообразования и аниона за счёт окисления.

#### 7.3. Ионное произведение воды

В растворе происходит не только электролитическая диссоциация растворённых электролитов. Сами молекулы растворителя тоже могут распадаться на ионы, взаимодействуя друг с другом не только в растворах, но и в чистом растворителе. Это явление называется автоионизацией.

Так, в полярных растворителях, таких как серная кислота, серный ангидрид, оксид азота (IV) существуют следующие ионы, которые образуются в результате реакций:

$$\begin{array}{ccc} 2H_2SO_4 & \longrightarrow & H_3SO_4^+ + HSO_4^-; \\ 2SO_3 & \longrightarrow & SO_2^{2+} + SO_4^{2-}; \\ N_2O_4 & \longrightarrow & NO^+ + NO_3^-. \end{array}$$

Несколько более сложная картина наблюдается в воде, где молекулы не только диссоциируют на ионы, но и полимеризуются за счёт водородных связей. В жидком состоянии молекулы воды образуют ассоциаты  $(H_2O)_n$ . Обычная степень ассоциации воды n от 2 до 4, а при температурах, близких к 0°C, n достигает 8, но наиболее устойчивым является димер  $(H_2O)_2$ .

Основным процессом автоионизации воды является:

$$(H_2O)_2 \implies H_3O^+ + OH^-.$$

В принципе, в воде могут существовать и более сложные ионы, являющиеся продуктами присоединения водородного катиона к другим ассоциатам, вплоть до  ${\rm H_9O_4}^+$ . Однако, для простоты рассмотрения часто принимают, что основным процессом диссоциации является процесс:

$$H_2O \implies H^+ + OH^-$$
.

Применив закон действующих масс к написанному равновесию, получим константу диссоциации воды, равную:

$$K_{H_2O} = \frac{[\mathrm{H}^+][\mathrm{OH}^-]}{[\mathrm{H}_2\mathrm{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16} \ .$$

Ввиду того, что степень электролитической диссоциации воды мала, можно пренебречь концентрацией её молекул, распавшихся на ионы, и считать молярную концентрацию воды постоянной при любой температуре. Для её нахождения достаточно массу одного литра воды (1000 г) поделить на её молярную массу (18 г). Отсюда молярная концентрация воды получается равной 55,55 моль/л. Подставив эту концентрацию в выражение для константы диссоциации воды, получаем, что произведение концентраций ионов водорода и гидроксил-ионов является величиной постоянной, так как равняется произведению двух постоянных величин, а именно, константы диссоциации и молярной концентрации:

$$[H^+][OH^-] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.55 = 10^{-14}.$$

Это произведение называется **ионным произведением воды** и обозначается  $\pmb{K}^{\mathbf{w}}$ .

Ионное произведение воды остаётся постоянным в любых растворах, независимо от того, присутствуют ли в них кислоты, щёлочи или какиенибудь соли.

В нейтральном растворе концентрации ионов водорода и гидроксила равны и составляют  $10^{-7}$  моль/л. В кислой среде концентрация ионов водорода превышает эту величину, а в щелочной становится меньше.

Описанный способ выражения кислотности среды является неудобным в употреблении из-за малости величин, выражающих концентрации ионов. Более удобным оказывается использовать их отрицательный десятичный логарифм<sup>79</sup>. Обычно выражают концентрацию водородных ионов, так как концентрацию гидроксил-ионов легко найти по разности, зная концентрацию ионов водорода.

Отрицательный логарифм концентрации водородных ионов называется **водородным показателем** и обозначается **рН**.

$$pH = -lg[H^+].$$

Концентрация гидроксил-ионов обозначается через рОН:

$$pOH = -lg[OH^-].$$

79 Идея использования функции pH предложена С. Сёренсеном в 1909 г. Сёрен Петер Лауриц Сёренсен (9.01.1868 — 12.02.1939) — датский биохимик, разработал шкалу кислотности и методы точного инструментального определения кислотности, исследовал зависимость ферментативной активности от реакции среды.

Сумма рН и рОН равна 14.

При увеличении концентрации водородных ионов рН среды уменьшается, а при её уменьшении – увеличивается.

В нейтральном водном растворе pH = pOH = 7. В щелочном водном растворе pH > 7 > pOH. В кислом водном растворе pH < 7 < pOH.

Все приведённые значения: константы диссоциации, ионного произведения воды, рН нейтрального раствора — относятся к температуре 25°С. Так как степень диссоциации с повышением температуры возрастает, то увеличивается константа диссоциации и ионное произведение воды. При температурах, близких к температуре кипения воды, эти величины возрастают приблизительно в 10 раз, меняется и рН нейтрального раствора. Изменение константы диссоциации и ионного произведения воды при изменении температуры играет большую роль в физико-химических свойствах растворов.

## 7.4. Гидролиз солей

Отклонение среды раствора от нейтральной может быть достигнуто не только добавлением к воде кислот и оснований, но и растворением в ней некоторых солей. Это происходит вследствие того, что ионы, образующие соль, взаимодействуют с молекулами растворителя, что приводит к незначительному разложению соли и образованию в растворе ионных форм другого состава. В общем случае взаимодействие соли с молекулами растворителя, приводящее к разложению соли и к нарушению равновесия электролитической диссоциации растворителя, называется сольволиз. В случае, когда растворителем является вода, это явление называется гидролизом. Он сопровождается изменением рН раствора.

Гидролиз играет большую роль в химии и может быть использован для изменения кислотности среды за счёт добавления к раствору различных солей, для обнаружения в растворе некоторых ионов, соли которых при гидролизе образует нерастворимые осадки, и для других целей.

Изменение реакции среды происходит вследствие взаимодействия катионов или анионов растворённой соли с ионами  $\mathrm{H}^+$  и  $\mathrm{OH}^-$ . Это явление зависит от природы катиона и аниона, в частности, от их зарядов и радиусов.

Гидратированные ионы в растворе образуются за счёт донорноакцепторной связи, возникающей при взаимодействии свободных орбиталей катиона и свободных электронных пар кислорода воды или другого растворителя, а у анионов за счёт водородной связи.

Механизм гидролиза сводится к замене донорно-акцепторной связи, в случае гидратированного катиона, и водородной связи, в случае аниона, на ковалентную связь между катионом и атомом кислорода воды или её

атомом водорода и кислотного аниона. Это приводит к связыванию соответствующих ионов воды в плохо диссоциируемые ионы и изменению pH раствора.

Количественно гидролиз можно описать с помощью константы и степени гидролиза.

В общем виде реакции гидролиза можно записать так:

$$M(H_2O)_n^{m+} + H_2O \longrightarrow M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+} + H_3O^+;$$
  
 $An(H_2O)_n^{m-} + H_2O \longrightarrow HAn(H_2O)_{n-1}^{(m-1)-} + OH^-.$ 

Для этих уравнений можно записать константы равновесия, которые будут имеют следующий вид:

$$K_{\text{KAT.}} = \frac{\left[ M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)^+} \right] \cdot [H_3O^+]}{\left[ M(H_2O)_{n}^{m-1} \right] \cdot [H_2O]}$$

И

$$K_{\text{ah.}} = \frac{\left[\text{HAn}(\text{H}_2\text{O})_{\text{n-1}}^{(\text{m-a})^-}\right] \cdot \left[\text{OH}^-\right]}{\left[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_{\text{n}}^{\text{m-}}\right] \cdot \left[\text{H}_2\text{O}\right]}.$$

Если не учитывать гидратацию ионов и перенести концентрацию воды, как постоянную величину, влево, то получим относительно простое выражение для констант, характеризующих процесс гидролиза:

$$K_{\text{KAT.}} = \frac{\left[M(OH)^{(m-1)^{+}}\right] \cdot [H^{+}]}{[M^{+}]};$$
 [7.20]

$$K_{\text{ah.}} = \frac{\left[\text{HAn}^{(m-1)^{-}}\right] \cdot \left[\text{OH}^{-}\right]}{\left[\text{An}^{m-}\right]}.$$
 [7.21]

Константы, соответствующие соотношениям [7.20] и [7.21], называются константами гидролиза.

Также упростится и запись уравнений гидролиза. Такие уравнения называются уравнениями гидролиза, записанными в ионной форме:

$$M^{m+} + H_2O \longrightarrow M(OH)^{(m-1)+} + H^+;$$
  
 $An^{m-} + H_2O \longrightarrow HAn^{(m-1)-} + OH^-.$ 

Реакции гидролиза, как правило, не идут до конца. По мере их протекания в растворе накапливаются ионы водорода или гидроксила, которые по принципу Ле Шателье препятствуют протеканию реакции, и в растворе устанавливается динамическое равновесие.

Глубина протекания гидролиза определяется зарядом и радиусом иона. Чем больше заряд иона и меньше его радиус, тем соль сильнее гидролизуется. Поэтому соли, образованные трёх- и более зарядными

катионами, а также многозарядными анионами легко гидролизуются в растворе.

Степень гидролиза показывает, какая доля ионов растворённой соли гидролизовалась.

Степень гидролиза равна отношению концентрации гидролизованных ионов соли к общей концентрации этих ионов в растворе:

$$\alpha_{\text{гидр.}} = C_{\text{гидр.}}/C_{\text{общ.}}$$
 [7.22]

#### 7.4.1. рН гидролиза

Рассмотрим, как же будет меняться рН среды в зависимости от растворения в воде солей, образованных различными катионами и анионами. Здесь реализуются четыре случая.

Случай первый. Соль образована катионом сильного основания и анионом сильной кислоты. К таким солям относятся соли щелочных и щелочноземельных металлов и сильных кислот, например, соляной, серной, азотной. Поскольку кислоты и основания, образующие такие соли, являются сильными электролитами, ионы водорода и гидроксила не будут связываться с катионами и анионами соли с образованием плохо диссоциируемых ионов. Т. е. концентрации H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> ионов останутся неизменными и равными между собой. Растворы таких солей будут нейтральными, и рН их будет равняться 7.

Случай второй. Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты. Это соли щелочных и щелочноземельных металлов и таких слабых кислот, как уксусная, сероводородная, угольная. Фосфорную кислоту хотя и относят к кислотам средней силы, но это касается только её диссоциации по первой ступени. Остальные её кислые ионы, такие как  $\rm H_2PO_4^{-}$  и  $\rm HPO_4^{-2}$ , являются слабыми электролитами.

Анион слабой кислоты будет связывать ионы  $H^+$  из воды. Их концентрация в растворе уменьшится, а концентрация гидроксил-ионов увеличится. Раствор будет иметь щелочную среду.

Рассмотрим процессы, протекающие при растворении всех трёх натриевых солей фосфорной кислоты в воде.

При растворении трёхзамешённого фосфата натрия в воде образуются ионы  $Na^+$  и  $PO4^{3-}$ . В воде также имеются в небольших концентрациях ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . Так как NaOH сильный электролит, ионы гидроксила связываться не будут, и в растворе возможна лишь реакция с участием аниона:

$$PO_4^{3-} + H_2O \implies HPO_4^{2-} + OH^-$$

так как  $HPO_4^{2-}$ -ион является слабым электролитом. Его константа диссоциации – это третья константа диссоциации фосфорной кислоты  $K^a_3 = 4,68 \cdot 10^{-13}$ . Рассчитаем константу гидролиза. Она равна:

$$K_{\text{гидр.}}^{""} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}.$$

Умножим числитель и знаменатель этой дроби на одну и ту же величину  $[H^+]$ . Значение дроби, как известно из математики, от этого не изменится.

$$K_{\text{гидр.}}^{""} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]}.$$

В числителе имеем ионное произведение воды  $K^w = [OH^-] \cdot [H^+]$ , а в знаменателе константу диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени:

$$K_3^a = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]}.$$

Подставив вместо произведений концентраций ионов в выражение константы гидролиза соответствующие им константы, получим:

$$K_{\text{гидр.}}^{"'} = \frac{K_w}{K_a^a} = \frac{10^{-14}}{4.68 \cdot 10^{-13}} = 2.14 \cdot 10^{-2}.$$

Сравнивая константу гидролиза с константой диссоциации иона, образующегося в результате гидролиза, можно определить, пойдёт гидролиз или нет. Если константа гидролиза больше константы диссоциации образующегося иона, то гидролиз пойдёт. Это обуславливается термодинамикой: чем больше константа равновесного процесса, тем больше изменение его свободной энергии, и тем процесс более вероятен. Проведённый расчёт показал, что константа гидролиза  $PO_4^{3-}$ -иона с образованием иона  $HPO_4^{2-}$  много больше, чем константа диссоциации иона  $HPO_4^{2-}$  с образованием  $PO_4^{3-}$ . Следовательно, процесс гидролиза будет протекать в заметной степени.

Но гидролиз  $PO_4^3$ --иона теоретически может протекать дальше с образованием иона  $H_2PO_4^-$ :

$$PO_4^{3-} + 2H_2O \implies H_2PO_4^- + 2OH^-$$

Проверим эту возможность расчётом. Константа гидролиза в этом случае запишется так:

$$K_{\text{гидр.}}^{"} = \frac{[H_2 P O_4^-] \cdot [OH^-]^2}{[P O_4^{3-}]}.$$

Чтобы выразить константу гидролиза по второй ступени через другие постоянные, необходимо числитель и знаменатель умножить на произведение  $[H^+]^2$  [HPO<sub>4</sub><sup>2–</sup>].

$$K_{\text{гидр.}}^{''} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}.$$

Тогда в числителе получим ионное произведение воды в квадрате, а в знаменателе произведение констант диссоциации фосфорной кислоты по второй и третьей ступеням:

$$K_{\text{гидр.}}^{"} = \frac{K_w^2}{K_3^a \cdot K_2^a} = \frac{10^{-28}}{4,68 \cdot 10^{-13} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}} = 3,46 \cdot 10^{-9}.$$

Константа гидролиза  $PO_4^{3-}$  по этой стадии соизмерима со второй константой диссоциации фосфорной кислоты (т. е. диссоциации образующегося  $H_2PO_4^{-}$ ). Поэтому процесс гидролиза по второй стадии если и протекает, то в крайне незначительной степени.

В итоге раствор будет иметь сильнощелочную среду: pH ~ 12. В растворе накапливается большое количество ионов ОН<sup>-</sup>, которые препятствуют дальнейшему протеканию гидролиза с образованием фосфорной кислоты.

Рассмотрим процесс гидролиза двухзамещённого фосфата натрия, который протекает согласно следующему уравнению:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \implies H_2PO_4^{-} + OH^{-},$$

а в молекулярной форме он выглядит так:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \implies NaH_2PO_4 + NaOH.$$

Константа гидролиза в этом случае будет выражаться как:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^2]}.$$

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов водорода, получим выражение, аналогичное выражению [7.17]:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_2^a} = \frac{10^{-14}}{6,17 \cdot 10^{-8}} = 1,62 \cdot 10^{-7}.$$

Константа гидролиза  $HPO_4^{2-}$  незначительно превышает вторую константу диссоциации фосфорной кислоты (т. е. образующегося иона  $H_2PO_4^{-}$ ). Отсюда следует, что будут связываться небольшие количества ионов водорода, и среда в растворе этой соли будет слабо щелочной (pH = 8–9).

Рассмотрение дальнейшего протекания процесса гидролиза с образованием недиссоциированных молекул фосфорной кислоты:

$$HPO_4^{2-} + 2H_2O \implies H_3PO_4 + 2OH^{-}$$

показывает, что этот процесс не идёт, так как константа гидролиза для этого процесса равна

$$K_{\text{гидр.}}^{'} = \frac{K_w^2}{K_1^a \cdot K_2^a} = \frac{10^{-28}}{7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}} = 2,23 \cdot 10^{-15},$$

что значительно меньше первой константы диссоциации фосфорной кислоты  $H_3PO_4$  ( $K^a_1 = 7.08 \cdot 10^{-3}$ ).

Растворение однозамещённого фосфата в воде приводит к кислой реакции раствора, что также вытекает из сравнения соответствующих констант. Константа гидролиза этой соли:

$$H_2PO_4^- + H_2O \implies H_3PO_4 + OH^-$$

равняется:

$$K'_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_1^a} = \frac{10^{-14}}{7.08 \cdot 10^{-3}} = 1.41 \cdot 10^{-10}.$$

Первая константа диссоциации фосфорной кислоты  $H_3PO_4$  значительно превышает константу гидролиза соли. Следовательно, гидролиз не пойдет. Будет происходить процесс диссоциации дигидрофосфат-аниона (чья константа  $K^a_2 = 6,17\cdot10^{-8}$  на два порядка выше вычисленной константы его гидролиза):

$$H_2PO_4^- + H_2O \implies HPO_4^{2-} + H_3O^+,$$

чем и объясняется кислая среда раствора этой соли (рН = 4-5).

Случай третий. Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. В качестве примера таких солей можно привести хлориды, сульфаты и нитраты аммония, алюминия, бериллия, цинка, железа и других катионов, образующих сложные основания. Катион слабого основания будет связывать ионы ОН<sup>-</sup> из воды. Их концентрация в растворе уменьшится, а концентрация ионов водорода увеличится. Раствор будет иметь кислую среду.

Гидролиз таких солей рассмотрим на примере хлорида цинка. В растворе этой соли присутствуют ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^-$  и в небольших количествах  $H^+$  и  $OH^-$ . Связываться в растворе могут только ионы  $Zn^{2+}$  и  $OH^-$ , так как они образуют плохо диссоциируемый ион  $ZnOH^+$ , константа диссоциации которого равна  $1.5 \cdot 10^{-9}$  (это  $K^b_2$   $Zn(OH)_2$ ).

Гидролиз этой соли описывается в молекулярной форме уравнением:

$$ZnCl_2 + H_2O \longrightarrow (ZnOH)Cl + HCl,$$

а в ионной:

$$Zn^{2+} + H_2O \longrightarrow ZnOH^+ + H^+.$$

Расчёт константы гидролиза, равной:

$$K_{\scriptscriptstyle \Gamma \text{WJ,p.}}^{''} = \frac{[{
m ZnOH}^+] \cdot [{
m H}^+]}{[{
m Zn}^{2+}]} = \frac{K_w}{K_2^b} = \frac{10^{-14}}{1.5 \cdot 10^{-9}} = 6.67 \cdot 10^{-6}$$
 ,

показывает, что она значительно больше константы диссоциации ZnOH<sup>+</sup>. Следовательно, процесс гидролиза пойдёт заметно, и за счёт связывания ионов гидроксила, в растворе установится кислая реакция.

Дальнейшее протекание гидролиза (по второй ступени) не реализуется, так как в растворе накапливаются значительные количества ионов водорода, которые и подавляют гидролиз.

На примере гидролиза хлорида цинка разберём, как можно рассчитать степень гидролиза. Вывод формулы, связывающей константу и степень гидролиза, аналогичен выводу закона разведения Оствальда, приведенному в § 7.1.1. Просто в уравнении [7.5] нужно заменить константу и степень диссоциации на константу и степень гидролиза. Получим следующее выражение:

$$K_{\text{гидр.}} = \alpha^2_{\text{гидр}} \cdot C,$$
 [7.23]

где C – концентрация растворённой соли.

Отсюда степень гидролиза будет равна:

$$\alpha_{\text{\tiny FMADP}} = \sqrt{\frac{K_{\text{\tiny zudp}}}{C}}$$
 [7.24]

Теперь найдём концентрацию ионов водорода. Исходя из определения степени гидролиза (см. уравнение [7.22]) и уравнения гидролиза хлорида цинка, написанного выше, получим, что:

$$[ZnOH^+] = [H^+] = \alpha_{\text{гидр.}} \cdot C.$$

После умножения левой и правой частей выражения [7.24] на концентрацию соли в растворе получим, что концентрация ионов водорода в растворе равна:

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{K_{\varepsilon u \partial p} \cdot C} \; ,$$

т. е.:

$$pH = -0.5 \lg K_{\text{гидр}} \cdot C$$
 [7.25]

Рассчитаем рН 0,1 M раствора хлорида цинка. Константа гидролиза этой соли была рассчитана выше и составила  $6,67\cdot10^{-6}$ . Подставив в уравнение [7.25] соответствующие величины, получим:

$$pH = -0.5 \lg 6.67 \cdot 10^{-9} \cdot 0.1 = 4.59.$$

В случае, когда требуется рассчитать рН среды соли, дающей при гидролизе щелочную среду, формула расчёта примет вид:

$$pH = 14 + 0.5 \lg K_{\text{гидр}} \cdot C.$$
 [7.26]

Таким образом, для нахождения константы, степени гидролиза и рН среды достаточно иметь табличные значения констант диссоциации и заданную концентрацию растворённой соли.

Случай четвёртый. Соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. К солям этого типа относятся, например, карбонат, ацетат, сульфид и фосфат аммония, сульфиды и карбонаты алюминия, железа, хрома и т. п.

рН раствора этих солей будет зависеть от соотношения констант диссоциации основания и кислоты, образующих эти соли.

Если константа диссоциации основания больше константы диссоциации кислоты или кислотного остатка много основной кислоты, то среда будет щелочной. Если соотношение констант обратное, то – кислой. В случае соизмеримых констант среда раствора будет близка к нейтральной.

Примерами могут служить растворы сульфида аммония (среда щелочная), двухзамещённого фосфата аммония (среда щелочная) и ацетата аммония (среда близка к нейтральной).

Если же обе эти константы слишком малы (а в особенности, если кислота и основание мало растворимы), то соль этих кислоты и основания

существовать в растворе не может. Её можно получить только «сухим» путём. При растворении такой соли в воде будет происходить её полное разложение с образованием соответствующих кислоты и основания.

Наиболее ярким примером является сульфид алюминия. Его получают нагреванием при достаточно высоких температурах эквимолярной смеси простых веществ (алюминия и серы) без доступа воздуха. При растворении в воде протекает реакция:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$
.

При этом сероводород и гидроксид алюминия, как плохо растворимые вещества, выделяются из сферы реакции и смещают равновесие гидролиза вправо до конца.

При попытке получить эти соли, плохо растворимые в воде, сливанием растворов, содержащих входящие в состав соли катион и анион, нужно учитывать соотношение произведений растворимости соли и основания. Если произведение растворимости соли меньше произведения растворимости основания, катион которой образует соль, то гидролиз проходить не будет и в осадок выпадет соль. Примером может служить осаждение многих сульфидов. Если соотношение обратное, из раствора будет осаждаться гидроксид, а не сульфид.

# 7.4.2. Факторы, влияющие на константу и степень гидролиза

Константа гидролиза, как и любая константа, характеризующая равновесный процесс, в первую очередь зависит от природы растворённой соли. Примеры, иллюстрирующие это утверждение, были приведены выше. Заметим лишь, что, чем меньше константы диссоциации катиона или аниона, входящих в состав соли, тем больше константа гидролиза, и, следовательно, гидролиз протекает более глубоко.

Аналогичная зависимость от природы соли наблюдается и у степени гидролиза.

Вторым фактором, влияющим как на константу, так и на степень гидролиза, является температура. С увеличением температуры гидролиз усиливается, так как этот процесс эндотермический.

Это приводит к тому, что не все соли могут быть выделены из раствора в неизменном виде при упаривании. Они могут кристаллизоваться при этом в виде кристаллогидратов или полностью разлагаться. Многие соли не могут быть получены в безводном виде при обезвоживании кристаллогидратов нагреванием. Нагревание их может привести к разложению солей с образованием оксосолей или оксидов. Такой процесс называется термогидролизом или пирогидролизом.

Концентрация соли в растворе изменяет лишь степень гидролиза и не влияет на его константу. Чем выше концентрация соли в растворе, тем меньше степень гидролиза, и наоборот. Это следует из уравнения [7.24].

Важным вопросом в химии растворов является вопрос об усилении или подавлении гидролиза. Усилить или подавить гидролиз можно несколькими способами:

1. **Прибавление к раствору кислоты или щёлочи** усиливает гидролиз в случаях:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 \uparrow + H_2O$$

или

$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + 2NaCl.$$

Подавить же гидролиз в приведённых примерах можно добавлением в первом случае — щёлочи, а во втором — кислоты.

Для подавления пирогидролиза необходимо в реакционном сосуде создать газовую атмосферу, содержащую вещество, являющееся продуктом реакции гидролиза. Например, для получения безводного хлорида магния нагревание его кристаллогидрата необходимо проводить в атмосфере газообразного хлороводорода или смешивать нагреваемую соль с веществами, при разложении которых образуется хлороводород (к примеру, NH4Cl). По принципу Ле Шателье избыточное давление газообразного HCl предотвращает разложение хлорида магния:

$$MgCl_2 + H_2O = (MgOH)Cl + HCl^{\uparrow}$$
.

Для усиления гидролиза можно использовать не только неорганические щёлочи, но и органические основания:

$$AlCl_3 + 3(CH_3)_3N + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3(CH_3)_3NHCl.$$

2. Добавление другой соли, приводящее к взаимному усилению гидролиза обеих солей:

$$2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 \uparrow.$$

В случаях 1 и 2 к сдвигу гидролиза приводит реакция нейтрализации, так как происходит связывание ионов водорода и гидроксила в растворе ионами  $\mathrm{OH^-}$  и  $\mathrm{H^+}$ , добавляемыми в раствор или образующимися в результате гидролиза смешиваемых солей, как в последнем примере.

- 3. **Повышение или понижение температуры раствора**. Гидролиз, в противоположность нейтрализации эндотермическая реакция, следовательно, степень гидролиза будет увеличиваться с повышением температуры.
- 4. **Изменение концентрации соли**. Чем больше концентрация соли, тем ниже степень гидролиза (см. уравнение [7.24]). При разбавлении раствора гидролиз усиливается.

### После изучения §§ 7.1 – 7.4 вы должны

- уметь рассматривать процессы растворения ионных соединений на основе теории электролитической диссоциации;
- оценивать условия выпадения осадка солей с учетом их произведений растворимости;
- объяснять физический смысл водородного показателя (pH) с использованием понятия ионное произведение воды;
- анализировать кислотность среды растворов солей с учетом их гидролиза, а также факторов, влияющих на гидролиз.

# Задачи с разбором

**1.** Вычислить степень диссоциации циановодородной кислоты HCN в растворе с концентрацией  $10^{-4}$  M, если константа диссоциации  $K = 5.0 \cdot 10^{-10}$ .

Согласно закону разведения Оствальда для слабого электролита:

$$K = \alpha^2 C$$
.

Отсюда следует:

$$\alpha = (K/C)^{0.5} = (5.0 \cdot 10^{-10} / 10^{-4})^{0.5} = (5 \cdot 10^{-6})^{0.5} = 2.24 \cdot 10^{-3}.$$

Ответ: 0,224 %.

**2.** Произведение растворимости сульфата бария  $\Pi P = 1, 1 \cdot 10^{-10}$ . Какова растворимость сульфата бария в z/n?

Растворение сульфата бария выражается следующей формулой:

$$BaSO_{4 \text{ TB.}} \implies Ba^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Отсюда следует, что:

$$\Pi P = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}].$$

Пусть X моль сульфата бария дают X моль  $\mathrm{Ba^{2+}}$  и X моль  $\mathrm{SO_4^{2-}}$ . Тогда:  $\mathrm{X^2=1.1\cdot10^{-10}}$ :  $\mathrm{X=(1.1\cdot10^{-10})^{0.5}}$ .

Молярная масса сульфата бария 233 г/моль. Растворимость в г/л:

$$S = M \cdot X = 233 \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} = 244 \cdot 10^{-5} = 2,44 \cdot 10^{-3} \, \text{г/л}.$$

*Ответ*: 2,44·10<sup>-3</sup> г/л.

**3.** Какое вещество менее растворимо: CuS (ПР  $6,3\cdot10^{-26}$ ) или Cu<sub>2</sub>S (ПР  $2,5\cdot10^{-48}$ )? Ответ подтвердите, рассчитав растворимости солей.

Растворение данных солей протекает согласно следующим уранвениям:

$$\begin{array}{ccc} CuS_{\text{ TB.}} & & & & \\ & & & \\ Cu_2S_{\text{ TB.}} & & & \\ & & & \\ & & & \\ \end{array} \begin{array}{c} Cu^{2+} + S^{2-}; \\ 2Cu^+ + S^{2-}. \end{array}$$

Соответственно:

$$\Pi P (CuS) = [Cu^{2+}][S^{2-}]; \Pi P (Cu_2S) = [Cu^{+}]^{2}[S^{2-}].$$

По первому уравнению:

$$S = [Cu^{2+}] = [S^{2-}] = (\Pi P (CuS))^{0.5} = 2.5 \cdot 10^{-13} M.$$

По второму уравнению:

$$\begin{split} S = 0.5 \, [Cu^+] &= [S^{2\text{-}}] = ([S^2]^2[S^2])^{0.33} = (0.25 \, [Cu^+]^2[S^{2\text{-}}])^{0.33} = \\ &= (0.25 \cdot \Pi P \, (Cu_2S))^{0.33} = 8.5 \cdot 10^{-17} \, M. \end{split}$$

Тем самым, растворимость сульфида меди (I) гораздо меньше растворимости сульфида меди (II).

Ответ: Cu<sub>2</sub>S менее растворим, чем CuS.

**4\*.** Произведение растворимости вещества  $AB_3$  в 300 раз меньше произведения растворимости вещества CD. Можно ли утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе? Ответ мотивируйте и укажите границы его применимости.

Абсолютную растворимость веществ по данным условия рассчитать нельзя.

Запишем уравнения растворения и выразим растворимость через ПР:

$$AB_{3 \text{ TB.}} \longrightarrow A + 3B;$$

$$[B] = 3[A];$$

$$\Pi P (AB_3) = [A][B]^3 = [A](3[A])^3 = 27[A]^4;$$

$$S (AB_3) = [A] = (\Pi P/27)^{0,25}.$$

$$CD_{TB.} \longrightarrow C + D;$$

$$[C] = [D];$$

$$\Pi P (CD) = [C][D] = [C]^2;$$

$$S (CD) = [C] = (\Pi P)^{0,5}.$$

Пусть ПР (AB<sub>3</sub>) = П, ПР (CD) = 300П. Тогда: 
$$S \text{ (AB}_3) = 0.44 \text{ ($\Pi$)}^{0.25}, S \text{ (CD)} = (300\Pi)^{0.5} = 17.32 \Pi^{0.5}.$$

 $AB_3$  растворимо хуже CD, если  $S(AB_3) < S(CD)$ . T. е.

$$0.44 \ (\Pi)^{0.25} < 17.32 \ \Pi^{0.5}$$
.

Примем  $(\Pi)^{0,25}$  за X. Тогда:

$$0,44X < 17,32X^2;$$
  
 $17,32X^2 - 0,44X > 0;$   
 $X(17,32X - 0,44) > 0.$ 

По условию X > 0, поэтому:

$$17,32X > 0,44; \\ X > 0,0254; \\ \Pi = X^4 > 4,16 \cdot 10^{-7}.$$

*Ответ:* Если ПР (AB<sub>3</sub>) больше  $4,16\cdot10^{-7}$ , то AB<sub>3</sub> растворимо хуже, чем CD, а если меньше, то наоборот.

**5.** При  $200^{\circ}$ С ионное произведение воды равно  $4\cdot10^{-12}$ . Какова величина pH чистой воды при  $200^{\circ}$ С?

Обратите внимание, что при 200°C вода может быть жидкой только под давлением. Ионное произведение воды равно по условию:

$$[H^+][OH^-] = 4 \cdot 10^{-12};$$
 
$$[H^+] = [OH^-] = (4 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 2 \cdot 10^{-6};$$
 
$$pH = -lg[H^+] = -lg(2 \cdot 10^{-6}) = 5,7.$$

Ответ: рН 5,7.

**6.** В 1 л воды растворили 1,7 г аммиака  $NH_3$  и 3,65 г хлороводорода HCl. Определите pH раствора.

Найдем количества растворенных веществ:

$$\nu(NH_3) = 1,7/17 = 0,1$$
 моль;  $\nu(HCl) = 3,65/36,5 = 0,1$  моль.

В результате получился раствор соли  $NH_4Cl$  (одинаковые количества кислоты и основания) с концентрацией 0,1 моль/л (пренебрегая изменением объема при растворении газов). Соль слабого основания  $(K^b = 1, 8 \cdot 10^{-5})$  и сильной кислоты при гидролизе дает pH < 7 по реакции:

$$NH_4Cl + H_2O \implies NH_4OH + HCl$$

Точный расчет рН по формуле с константой гидролиза:

$$\begin{split} [\mathrm{H^+}] &= [(K^\mathrm{w}/K^b) \cdot C(\mathrm{NH_4Cl})]^{1/2} = [10^{-14}/1, 8 \cdot 10^{-5}) \cdot 0, 1]^{1/2} = 7, 5 \cdot 10^{-6} \ \mathrm{M}; \\ \mathrm{pH} &= -\mathrm{lg}[\mathrm{H^+}] = -\mathrm{lg}(7, 5 \cdot 10^{-6}) = 5, 13. \end{split}$$

Ответ: рН 5,13.

## Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Выберите из перечня веществ: а) неэлектролиты; б) слабые электролиты; в) сильные электролиты:
  - 1) NaOH; 2) O<sub>2</sub>; 3) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 4) сахароза; 5) KCl.
- **2.** Какова реакция (нейтральная, кислая или щелочная) растворов следующих солей: 1) KCl; 2)  $K_2CO_3$ ; 3) AlCl<sub>3</sub>.
- **3.** Напишите уравнения реакций гидролиза следующих солей в ионном виде: 1)  $K_2CO_3$ ; 2)  $KH_2PO_4$ ; 3)  $Al_2(SO_4)_3$ ; 4)  $CrBr_3$ ; 5)  $NH_4CH_3COO$ ; 6) NaBr.

- **4.** Определите молярные концентрации растворов гидроксида лития LiOH, имеющих следующие значения pH: 1) 14; 2) 11.
- **5.** Рассчитайте молярную концентрацию водного раствора сильной щёлочи МОН, если в нем значение рН 11,87.
- **6.** Дождевая вода в промышленном районе имеет pH = 3. Считая, что вся кислотность создается серным ангидридом  $SO_3$ , определите концентрацию серной кислоты (моль/л) в дождевой воде.
- 7. К 100 мл 0,2 М раствора НС1 прилили 150 мл раствора КОН с концентрацией 0,1 М. Определите рН полученного раствора. Какой объём раствора КОН нужно было прилить для того, чтобы значение рН составило 12?
- **8.** Константа диссоциации фтороводородной кислоты равна  $6,8\cdot10^{-4}$ . Вычислите:
  - а) рН 0,01 М раствора этой кислоты;
- б) pH раствора, содержащего  $0{,}01$  моль/л этой кислоты и  $0{,}01$  моль/л фторида натрия.
  - **9.** Рассчитайте pH 0,1 M раствора  $H_2S$  ( $K^a_1 = 1.10^{-7}$ ,  $K^a_2 = 1.2.10^{-13}$ ).
- **10.** Расположите в порядке возрастания pH 0,1 M растворы следующих веществ: 1) CH<sub>3</sub>COOK; 2) KOH; 3) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 4) HCl; 5) CsBr.
- **11.** Запишите уравнение диссоциации бензойной кислоты  $C_7H_6O_2$ . Рассчитайте степень диссоциации кислоты в 0,025 M растворе, если pH этого раствора равен 2,91.
- **12.** Степень диссоциации основания МОН в 0,01 М растворе равна 25%. Вычислите константу диссоциации.

### 13. Вычислите:

- а) температуры затвердевания и кипения раствора, состоящего из  $100\ \Gamma$  этиленгликоля  $C_2H_6O_2$  и  $900\ \Gamma$  воды, если эбуллиоскопическая константа воды 0.52, а криоскопическая 1.86;
- б) температуры затвердевания и кипения раствора из 900 г воды и количества NaCl, эквимолярного (т. е. равного по числу молей) количеству этиленгликоля в п. а).
- **14.** Определите молярную концентрацию насыщенного раствора хлорида свинца при  $20^{\circ}$ C, если его произведение растворимости при этой температуре равно  $2 \cdot 10^{-5}$ .
- **15.** Произведение растворимости  $Ag_2CO_3$  равно  $1,2\cdot 10^{-12}$  при 25°C. Рассчитайте концентрацию соли (моль/л) в насыщенном водном растворе.
- **16.** Насыщенный раствор содержит гидроксида цинка 0,000038%  $Zn(OH)_2$  по массе. Определите произведение растворимости  $Zn(OH)_2$ .

**17.** Если концентрация ионов  $Cl^-$  в водопроводной воде  $2,0\cdot 10^{-6}$  M, будет ли образовываться осадок AgCl при добавлении 10 мл этого раствора к 40 мл 1 M AgNO<sub>3</sub>?

Каков нижний предел концентрации Cl<sup>-</sup>, необходимый для выпадения осадка в данном случае?

- **18.** Грунтовая вода, соприкасающаяся с минералом флюоритом  $CaF_2$ , может стать насыщенной по  $CaF_2$ .
- а) Каковы концентрации фторид-иона и иона кальция в таком водном растворе?
- б) Сравните концентрацию фторид-иона с его концентрацией в специально фторированной водопроводной воде, где на  $106~\mathrm{r}$  воды приходится  $0.1~\mathrm{mr}$   $F^-$ . ПР  $(CaF_2) = 4\cdot10^{-11}$ .
- **19.** В 200 мл насыщенного раствора  $Ba_3(PO_4)_2$  содержится  $2,1\cdot 10^{-9}$  моль ионов  $Ba^{2+}$ . Вычислите растворимость соли в моль/л и произведение растворимости  $Ba_3(PO_4)_2$ .
- **20.** При 0°C ионное произведение воды равно  $1,1\cdot 10^{-15}$ . Какова величина рН чистой воды при 0°C?
- **21.** Сильные основания разрушают структуру белков, поэтому продукты бытовой химии с рН больше 11 должны быть снабжены этикеткой с предостерегающей надписью. Должен ли иметь такую надпись продукт, содержащий 0,02 М раствор карбоната натрия?
  - 22. Жидкий аммиак способен к самоионизации, подобно воде:

$$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$$
.

При –50°C ионное произведение аммиака:

$$[NH_4^+][NH_2^-] = 1,0.10^{-33}.$$

Какова концентрация иона аммония  $NH_4^+$ , если при растворении в аммиаке  $1,0\cdot 10^{-4}$  моль амида натрия  $NaNH_2$  получилось 0,5 л раствора?

**23.** Ледяную (концентрированную) уксусную кислоту массой 25 г растворяют в воде, и объем раствора доводят до 1 л. Определите концентрацию ионов  $\mathrm{H}^+$  в полученном растворе, если константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1.8\cdot10^{-5}$ . Изменением концентрации кислоты при диссоциации пренебречь.

# Комплексные соединения

**Комплексные соединения** — вещества, в состав которых входят комплексные, т. е. сложные частицы, образующиеся присоединением лигандов (ионов или нейтральных молекул) к комплексообразователю (центральному атому) по донорно-акцепторному механизму.

При написании формул таких соединений комплексный катион или анион заключают в квадратные скобки, например:  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_3[Cr(OH)_6]$ ,  $[Ag(NH_3)_2]OH$ ,  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ .

Особенностью комплексных частиц является то, что все составляющие их ионы (или молекулы) способны к самостоятельному существованию. Так,  $NH_4^+-$  хотя и сложный катион, но не комплексный, потому что не диссоциирует в растворе на отдельные частицы  $H^+$  и  $N^{3-}$ . А гексагидроксохромат (III)-ион  $[Cr(OH)_6]^{3-}-$  комплексный ион, поскольку в водных растворах существуют как ионы  $Cr^{3+}$ , так и  $OH^-$ .

### 8.1. Координационная теория

Основные представления о комплексных соединениях сформулировал в  $1893~\mathrm{r.}$  Альфред Вернер80.

В любом комплексном соединении вокруг комплексообразователя координировано (т. е. расположено) некоторое число лигандов, которые образуют внутреннюю координационную сферу. Остальные ионы, связанные с центральным ионом, но не разместившиеся во внутренней координационной сфере и находящиеся от центрального иона на более далеком расстоянии, составляют внешнюю координационную сферу:



Ионы, находящиеся во внешней координационной сфере, при растворении отщепляются. Из ионов, образующихся при растворении, состоит кристаллическая решётка комплексного соединения. Внутренняя координационная сфера сохраняется в растворах (ее диссоциация протекает ступенчато и, как правило, в очень небольшой степени).

 $<sup>^{80}</sup>$  Альфред Вернер (12.12.1866 — 15.11.1919) — швейцарский химик, лауреат Нобелевской премии по химии 1913 г. Кроме координационной теории, занимался стереохимией и теорией кислот и оснований.

Если подействовать на раствор соединения состава  $PtCl_4 \cdot 6NH_3$  раствором нитрата серебра, то весь содержавшийся в этом соединении хлор выпадает в осадок в виде хлорида серебра. Это говорит о том, что ионы хлора находятся во внешней координационной сфере, и формула комплексного соединения  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ . Раствор соединения  $PtCl_4 \cdot 2NH_3$  не даёт осадка с раствором нитрата серебра. Вывод: все ионы хлора в этом соединении входят во внутреннюю координационную сферу, что соответствует формуле  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ .

Равновесие образования комплекса, как и любое равновесие, описывается константой. Для каждой ступени — своя константа. Если равновесие отвечает образованию комплекса, то ему отвечает константа устойчивости, если распаду (диссоциации) комплекса — константа нестойкости.

Обратите внимание, что константа диссоциации данного комплекса по 1-й ступени называется 2-й константой нестойкости. Для комплексов константы нумеруются по числу присоединённых лигандов, а не по порядку.

В справочнике обычно приводят константы устойчивости, а еще чаще – их логарифмы. Логарифмы констант устойчивости и нестойкости обратны друг другу:

$$\lg K_{\text{yct.}} = -\lg K_{\text{Hect.}}$$

Если рассматривать образование комплекса из комплексообразователя и нескольких лигандов либо его полную диссоциацию на комплексообразователь и несколько лигандов, то константы таких процессов называются **полными константами** устойчивости или нестойкости и равны произведению соответствующих **ступенчатых констант**:

$$Ag^+ + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$
 $K_{1,2 \text{ ycr.}} = K_{1 \text{ ycr.}} \cdot K_{2 \text{ ycr.}} = 1,7 \cdot 10^7;$ 
 $[Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow Ag^+ + 2NH_3$ 
 $K_{1,2 \text{ Hecr.}} = K_{1 \text{ Hecr.}} \cdot K_{2 \text{ Hecr.}} = 1/K_{1,2 \text{ ycr.}} = 5,8 \cdot 10^{-8}.$ 

С помощью справочных данных можно определить, какой комплекс самый устойчивый. Равновесие его образования имеет максимальную полную константу. Равновесие образования следующего комплекса имеет отрицательный логарифм ступенчатой константы. Что это значит? Что его константа меньше 1, значит, равновесие смещено влево. Например, из аммиачных комплексов меди (II) наиболее устойчив [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, т. к. его образованию соответствует максимальное значение полной константы устойчивости:

$$Cu^{2+} + NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)]^{2+}$$
  $lg K_1 = 3,99;$   $[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_2]^{2+}$   $lg K_{1,2} = 7,33;$ 

См. также данные по логарифмам ступенчатых констант устойчивости в табл. 18.

**Таблица 18** Логарифмы ступенчатых констант устойчивости аммиачных комплексов меди (II)

lg K <sub>1</sub>	lg K <sub>2</sub>	lg K <sub>3</sub>	lg K4	lg K <sub>5</sub>	lg K <sub>6</sub>
3,99	3,34	2,73	1,97	-0,60	-2,53

Число **монодентантных** (т. е. занимающих во внутренней координационной сфере только одно место) лигандов, входящих во внутреннюю координационную сферу, называется координационным числом (КЧ) центрального иона.

Ионы некоторых металлов имеют постоянные КЧ: например, для хрома (III) КЧ всегда равно 6. Но для многих центральных ионов КЧ меняется в зависимости от размера лиганда. Например, во фторидном комплексе  $[FeF_6]^{3-}$  КЧ железа (III) выше, чем в хлоридном комплексе  $[FeCl_4]^-$ , так как размер хлорид-аниона больше, чем фторид-аниона, и вокруг иона железа может разместиться меньшее число хлорид-анионов. КЧ в комплексах с нейтральными молекулами, как правило, выше, чем в комплексах с отрицательно заряженными лигандами:  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ , но  $[NiCl_4]^{2-}$ . Чем выше заряд центрального иона, тем больше КЧ (табл. 19).

Таблица 19 Зависимость координационного числа от заряда центрального иона

Заряд центрального иона	+1	+2	+3	+4
КЧ	2	4, 6	6, 4	8, 6

Кроме монодентантных лигандов, существуют бидентантные и полидентантные лиганды, которые занимают во внутренней координационной сфере два или несколько мест. Примеры бидентантных лигандов: этилендиамин NH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>, связывающийся с центральным ионом посредством двух атомов азота; оксалат-ион  $C_2O_4^{2-}$  (–O–CO–CO–O–), связывающийся посредством двух концевых атомов кислорода. Пример гексадентантного лиганда – этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА) (рис. 52).

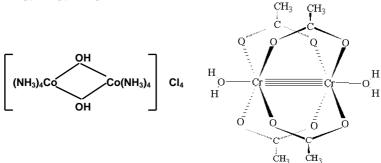
Комплексная соль этилендиаминтетраацетат натрия находит широкое применение в быту и технике под названиями комплексон III, трилон Б. Она используется, например, для умягчения воды благодаря образованию устойчивых комплексов с кальцием, магнием и рядом тяжёлых металлов. Она применяется также как антидот при отравлениях солями тяжёлых металлов, связывая ионы металлов в прочные комплексы, легко выводящиеся из организма.

Рис. 53. Порфин

Комплексы с би- и полидентантными лигандами называют **хелатами** (от греч. хηλή «клешня»), так как подобный лиганд как бы захватывает центральный ион в клешню с двух или нескольких сторон. Комплексные соединения с полидентантными лигандами отличаются высокой устойчивостью.

Один из важнейших природных тетрадентантных лигандов – порфин (рис. 53). Его производные образуют хелаты с ионами металлов за счет четырех атомов азота. Эти комплексы – порфирины – являются простетическими (небелковыми) группами, входящими в состав различных белков. Иногда они выступают как каталитически активные группы ферментов. Белками, содержащими гем, являются такие биологически значимые соединения, как гемоглобин (центральный ион – железо), хлорофилл (магний), гемоцианин (медь).

Существуют комплексные соединения, содержащие не один центральный ион, а два или несколько – биядерные или полиядерные комплексы. Среди них можно выделить комплексы с мостиковыми лигандами, в которых один или несколько лигандов связаны с обоими комплексообразователями, и комплексы кластерного типа, в которых атомы комплексообразователя непосредственно связаны друг с другом (рис. 54).



**Рис. 54.** Комплекс с мостиковыми лигандами (слева) и комплекс кластерного типа (справа)

Комплексные соединения с КЧ 2 имеют линейное строение. В комплексах с КЧ 4 лиганды могут быть расположены в углах тетраэдра, в середине которого

находится центральный ион, либо в углах квадрата с центральным ионом в середине. Комплексы с КЧ 6 обладают октаэдрическим расположением лигандов – по вершинам октаэдра, в центре которого находится комплексообразователь.

Координационная теория хорошо объясняет изомерию комплексных соединений. Напомним, что изомерия — явление, заключающееся в существовании нескольких соединений с одинаковым качественным и количественным составом (с одинаковой брутто-формулой), имеющих разное строение и, как следствие, различных по своим физическим и химическим свойствам. Такие соединения называются изомерами.

**Пространственная изомерия**, связанная с различным расположением лигандов внутренней координационной сферы вокруг центрального иона, подразделяется на геометрическую и оптическую. При определении числа пространственных изомеров необходимо помнить, что если две структуры путем вращения можно совместить друг с другом, то они не являются друг для друга изомерами.

Линейные комплексы не могут обладать пространственной изомерией. У квадратных и октаэдрических комплексах с разными лигандами проявляется геометрическая изомерия, или цистранс изомерия. В структуре цис-изомеров одинаковые лиганды расположены рядом (валентный угол 90°), а в трансизомерах — в противоположных вершинах октаэдра или квадрата (рис. 55).

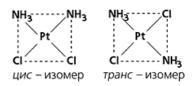
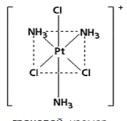


Рис. 55. Цис- и транс-изомеры





граневой изомер

Рис. 56. Осевой и граневой изомеры

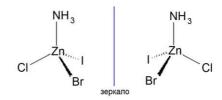
Если во внутренней координационной сфере октаэдрического комплекса не два и четыре, а по три одинаковых лиганда, то образуются граневые и осевые изомеры (рис. 56). У граневых изомеров одинаковые лиганды находятся на одной грани октаэдра, а у осевых два из трёх – на одной оси.

Чем сложнее состав комплекса, тем более многообразны проявления изомерии. Так, если во внутренней координационной сфере октаэдрического комплекса содержится 6 различных лигандов, то число геометрических изомеров достигает 15.

**Оптическая изомерия** связана с невозможностью совмещения комплекса со своим зеркальным отражением. Наглядные оптические изомеры – левая и правая

руки: они являются зеркальными отражениями друг друга, но никаким вращением в пространстве не налагаются друг на друга (попробуйте надеть на левую руку правую перчатку!). Оптическая изомерия существует лишь для неплоских комплексов, т. е. для тетраэдрических и октаэдрических (рис. 57).

Структурные изомеры различаются последовательностью связей между атомами, а не только их пространственным расположением. Среди структурной изомерии комплексных соединений выделяют изомерию связи, ионизационную и координационную изомерию.



Изомерия связи, или солевая изомерия – своего рода аналог

Рис. 57. Оптические изомеры

скелетной изомерии органических соединений. Она наблюдается, если лиганд может связываться с комплексообразователем различными способами. Например, нитрит-ион  $NO_2^-$  может присоединяться к центральному иону либо через атом азота, либо через атом кислорода (рис. 58). Изомер, в котором связь между лигандом и комплексообразователем осуществляется через азот, имеет жёлтую окраску, через кислород — красную. Тиоцианат-ион  $SCN^-$  может быть связан с комплексообразователем через азот или через серу.

$$(NH_3)_5Co - O$$
  $O$   $(NH_3)_5Co - N$   $O$ 

**Рис. 58.** Красный пентаамминнитритокобальт (II) (слева) и жёлтый пентаамминнитритокобальт (II) (справа)

**Ионизационная изомерия** определяется различным распределением лигандов между внутренней и внешней координационными сферами. Это – аналог изомерии положения заместителя. Например: красно-фиолетовые кристаллы  $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$  и красные кристаллы  $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$ . Частный случай ионизационной изомерии – гидратная изомерия, которая имеет место при разном распределении молекул воды между координационными сферами. Так, гидратированный хлорид хрома существует в виде различных гидратных изомеров, имеющих различную окраску: сине-фиолетовый  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ , тёмнозелёный  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2(H_2O)$ , светло-зелёный  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl(H_2O)_2$ , красный  $[Cr(H_2O)_3Cl_3](H_2O)_3$ .

Координационная изомерия обычно рассматривается как отдельный вид изомерии, хотя правильнее было бы считать ее подвидом ионизационной. Между ней и ионизационной такое же соотношение, как между изомерией положения заместителя и взаимного положения заместителей. Она заключается в различном распределении лигандов во внутренних координационных сферах комплексного катиона и комплексного аниона, составляющих соединение. Так, координационными изомерами являются [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Cr(CN)<sub>6</sub>] и [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(CN)<sub>6</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PdCl<sub>4</sub>] и [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>].

# 8.2. Метод валентных связей в применении к комплексным соединениям

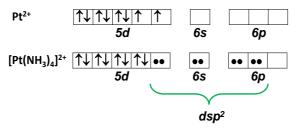
Ряд свойств комплексных соединений, таких как окраска и магнитные свойства, не могут быть объяснены в рамках теории Вернера.

Согласно теории валентных связей, каждый лиганд при образовании комплекса является донором электронных пар, а свободные орбитали комплексообразователя служат для их размещения. Таким образом, ковалентные связи между лигандами и центральным атомом образуются по донорно-акцепторному механизму. При этом рассматривается образование только σ-связей. Наиболее выгодное расположение связывающих орбиталей достигается за счёт их гибридизации (табл. 20).

Таблица 20 Связь между геометрией комплекса и типом гибридизации центрального атома

Вид комплекса	Октаэдри- ческий	Тетраэдри- ческий	Квадратный	Линейный
Тип гибридизации	$d^2sp^3$ , $sp^3d^2$	$sp^3$	$dsp^2$	sp

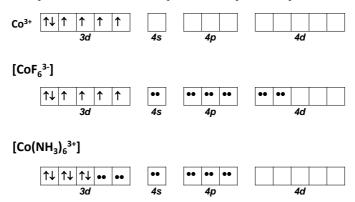
Рассмотрим ион  $Pt^{2+}$ . Комплексный ион  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  образуется при предоставлении четырьмя молекулами аммиака по одной неподелённой электронной паре атома азота. Эти электронные пары размещаются на низших по энергии свободных орбиталях центрального иона (рис. 59). При этом, так как четыре связывающих пары располагаются на одной d-, одной s- и двух p-орбиталях, осуществляется гибридизация  $dsp^2$  и квадратное строение комплекса. Без помощи метода валентных связей мы не смогли бы сказать, будет ли комплекс тетраэдрическим или квадратным.



**Рис. 59.** Образование иона [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

Рассмотрим комплексообразователь  $Co^{3+}$ . Октаэдрический комплекс кобальта (III) может образоваться двумя способами: а) расположением шести электронных пар лигандов на свободных орбиталях — одной s-, трёх p- и двух 4d-, либо б) спариванием d-электронов кобальта и расположением электронных пар лигандов на двух освободившихся 3d-орбиталях, одной s- и трёх p- (рис. 60). Комплекс типа а) называется высокоспиновым, типа б) — низкоспиновым.

Очевидно, что они имеют разную гибридизацию центрального атома: первый  $sp^3d^2$ , второй  $d^2sp^3$ . Кроме того, они обладают различными магнитными свойствами: первый парамагнитен за счет неспаренных электронов, второй диамагнитен.



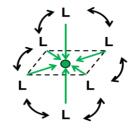
**Рис. 60.** Образование комплексов  $Co^{3+}$ 

Известны примеры обоих типов электронного строения комплексов кобальта (III):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – низкоспиновый,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  – высокоспиновый. Однако метод валентных связей не позволяет предсказать, какое расположение электронных пар будет реализоваться в каждом конкретном случае.

Метод валентных связей хорошо объясняет магнитные свойства комплексов при условии, что они заданы, и геометрию комплексных соединений. Но некоторые свойства комплексов (например, их окраска) не находят удовлетворительного объяснения с позиций этого метода. Кроме того, взаимодействие между лигандами и комплексообразователем не сводится к передаче электронной пары от лиганда. В частности, существуют лиганды, способные принимать электроны комплексообразователя на собственные свободные орбитали.

### 8.3. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля получила такое название, так как была впервые применена для объяснения свойств кристаллических веществ. Однако она не в меньшей степени применима и к растворам. Она основана на предположении, что между комплексообразователем и лигандами осуществляется чисто электростатическое взаимодействие, т. е. связь считается ионной. Таким образом, применение этой теории ограничено комплексными соединениями с преимущественно ионным характером связи.



**Рис. 61.** Электростатические взаимодействия лигандов и центрального иона

Как образуется комплекс согласно теории кристаллического поля? Ион комплексообразователя притягивает противоположно заряженные ионы или полярные молекулы лигандов, а одноименно заряженные (или, в случае полярных молекул, одинаково ориентированные) лиганды отталкиваются друг от друга. В результате образуется устойчивая группировка атомов, обладающая минимальной потенциальной энергией (рис. 61). Поляризация приводит к взаимному проникновению электронных оболочек центрального иона и лигандов, что вызывает упрочнение связей. Поэтому комплексообразование характерно для центральных ионов, обладающих сильным поляризующим действием, т. е. для небольших многозарядных катионов. В качестве лигандов выгодны большие, легко поляризуемые ионы или молекулы.

Привлечение понятия поляризации — фактически, отступление от провозглашённой ионности связи, так как поляризация придает связи частично ковалентный характер. То, что устойчивость комплексных соединений в большой степени обуславливается поляризацией, означает, что чисто ионные комплексы неустойчивы.

В отличие от простой теории ионной связи, теория кристаллического поля учитывает влияние электростатического поля лигандов на состояние электронов комплексообразователя. Если бы лиганды создавали однородное сферическое электростатическое поле, в центре которого находится комплексообразователь, энергия d-орбиталей возросла бы на одинаковую величину из-за отталкивания электронных облаков лигандов. В действительности же лиганды неодинаково действуют на разные d-орбитали: если электронное облако орбитали расположено близко к лиганду, то энергия соответствующей орбитали возрастает в большей степени, чем когда они удалены.

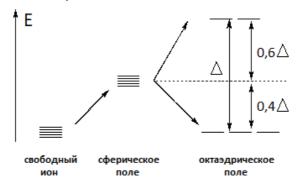


Рис. 62. Изменение энергии подуровней в октаэдрическом поле

Пусть центральный ион находится в октаэдрическом окружении лигандов. Электронные облака  $d_{z2}$ - и  $d_{x2-y2}$ -орбиталей оказываются направлены к лигандам, они испытывают большее электростатическое отталкивание, чем  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , и их энергия будет выше, чем в гипотетическом сферическом поле. Энергия электронных облаков орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , расположенных между лигандами, будет ниже, чем в сферическом поле. Таким образом, происходит расщепление единого энергетического подуровня d-электронов на два (рис. 62). Разница в

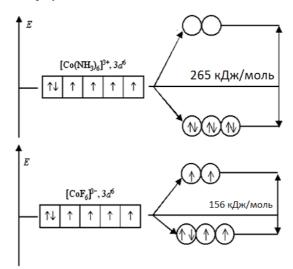
энергии между ними обозначается  $\Delta$  и называется энергией расщепления. Как правило, она имеет величину, сравнимую с энергией видимого света. Поэтому такие комплексы способны поглощать свет в видимой части спектра, поглощаемый фотон возбуждает электрон с нижнего энергетического подуровня на верхний. В результате соединение оказывается окрашенным.

Например, ион  $Ti^{3+}$  в комплексе  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  имеет один d-электрон, который в невозбужденном состоянии находится на нижнем подуровне. При поглощении света с энергией  $\Delta = 238$  кДж/моль этот электрон может возбуждаться и переходить на верхний подуровень. Длина волны, соответствующая этой энергии, составляет 510 нм и обуславливает фиолетовую окраску комплекса.

Значение энергии расщепления  $\Delta$  зависит от природы лиганда. По величине  $\Delta$  лиганды располагаются в следующем порядке, который называется спектрохимический ряд:

$$CO, CN^- > NO_2^- >$$
 этилендиамин  $> NH_3 > NCS^- > H_2O >$   $> OH^- > F^- > SCN^- > Cl^- > Br^- > I^-.$ 

Слева в этом ряду находятся лиганды, создающие сильное поле, вызывающее наибольшее расщепление энергетических уровней, справа — лиганды слабого поля. В случае слабого поля энергия межэлектронного отталкивания больше, чем  $\Delta$ , и пять d-орбиталей центрального иона заполняются последовательно в соответствии с правилом Хунда: сначала по одному электрону, потом по второму. Так образуются высокоспиновые комплексы. В случае сильного поля  $\Delta$  превышает энергию межэлектронного отталкивания, и вначале полностью заполняются орбитали с меньшей энергией, а затем орбитали с большей энергией. В сильном поле образуются низкоспиновые комплексы.



**Рис. 63.** Расщепление в октаэдрических комплексах Со (III)

Вернемся к примеру с комплексами кобальта (III). Энергия отталкивания d-электронов  $Co^{3+}$  равна 251 кДж/моль,  $\Delta$  в поле лигандов  $F^-$  составляет 156 кДж/моль, а  $\Delta$  в поле лигандов NH<sub>3</sub> 265 кДж/моль. Отсюда становится ясно, почему  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  — низкоспиновый комплекс, а  $[CoF_6]^{3-}$  — высокоспиновый (рис. 63).

Если центральный ион находится в тетраэдрическом окружении, картина расщепления уровней обратная, поскольку в этом случае наиболее близки к лигандам и, следовательно, испытывают большее электростатическое отталкивание орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ :

Разным пространственным конфигурациям комплекса соответствует разная величина энергии расщепления. Так, при прочих равных условиях (одинаковые лиганды, одинаковое расстояние между лигандами и комплексообразователем) энергия расщепления в квадратном окружении значительно превышает  $\Delta$  октаэдрического окружения, а  $\Delta$  тетраэдрического окружения примерно вдвое меньше, чем октаэдрического.

Величина расщепления зависит не только от лигандов и их расположения, но и от комплексообразователя. Расщепление увеличивается с увеличением степени окисления центрального иона, т. к. лиганды подходят ближе к центральному иону и, следовательно, вызывают большее расщепление d-подуровня. Например, расщепление в  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  меньше, чем в  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , а в  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  меньше, чем в  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

Расщепление однотипных комплексов возрастает при переходе от IV периода  $\kappa$  V и особенно VI. Это объясняется увеличением размеров соответствующих d-орбиталей, что приводит  $\kappa$  более сильному отталкиванию с лигандами. Так, в  $[Ag(NH_3)_2]^+$  расщепление выше, чем в  $[Cu(NH_3)_2]^+$ , а в  $[PdCl_4]^{2-}$  – чем в  $[NiCl_4]^{2-}$ .

Теория кристаллического поля, при всех своих сильных сторонах, учитывает лишь воздействие лигандов на комплексообразователь, а сами лиганды считает неизменными. В рамках теории кристаллического поля невозможно описать комплексы с преимущественно ковалентными и кратными связями.

# 8.4. Метод молекулярных орбиталей в применении к комплексным соединениям

Наиболее общий и перспективный метод для описания комплексных соединений, объединяющий в себе идеи как метода валентных связей, так и теории кристаллического поля — это метод молекулярных орбиталей. С его помощью возможно описать строение любых комплексов, в том числе полиядерных, и он обладает высокой предсказательной силой.

Мы рассмотрим простой пример октаэдрического комплекса. Напомним, что молекулярные орбитали образуются при энергетической и пространственной близости исходных орбиталей взаимодействующих частиц. Примем для простоты, что в образовании связи принимают участие лишь орбитали лигандов, расположенные по направлению к комплексообразователю, т. е. ограничимся рассмотрением  $\sigma$ -связей, считая  $\pi$ -связывание несущественным.

Благодаря сферической симметрии *s*-орбиталь комплексообразователя одинаково перекрывается с орбиталями каждого из шести лигандов, это приводит

к образованию семицентровых связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей  $\sigma_s$  (рис. 64). Каждая из трёх p-орбиталей центрального атома перекрывается с орбиталями лигандов, расположенных по координатным осям, которые совпадают с осями октаэдра, в результате образуются три связывающие трехцентровые орбитали  $\sigma_p$  ( $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ ) и столько же разрыхляющих. Орбитали  $d_{x2-y2}$  и  $d_{z2}$  перекрываются с орбиталями лигандов, расположенных по осям х и у, в первом случае, и по оси z, во втором. При этом образуются две связывающие орбитали  $\sigma_d$  (пятицентровая  $\sigma_{x2-y2}$  и трёхцентровая  $\sigma_{z2}$ ) и две разрыхляющие.

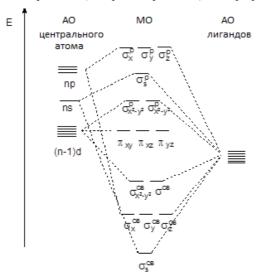


Рис. 64. Схема молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса

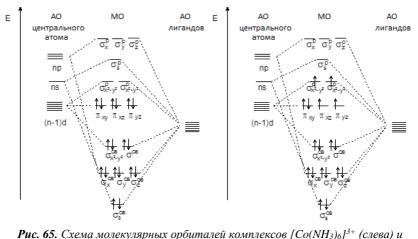
Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  в октаэдрическом комплексе направлены между лигандами и являются несвязывающими. Они обозначаются  $\pi_d$  ( $\pi_{xy}$ ,  $\pi_{xz}$  и  $\pi_{yz}$ ).

Таким образом, октаэдрический комплекс имеет семь энергетических уровней, три из которых связывающие, один несвязывающий и три разрыхляющие.

У иона  $Co^{3+}$  6 валентных электронов, шесть лигандов предоставляют шесть электронных пар, т. е. 12 электронов. В итоге по молекулярным орбиталям распределяются 18 электронов. 12 из них займут шесть связывающих орбиталей (в терминах метода валентных связей это соответствует шести  $\sigma$ -связям между комплексообразователем и лигандами). Остальные 6 электронов распределяются в зависимости от природы комплекса (рис. 65). В высокоспиновом комплексе  $[CoF_6]^{3-}$  разница между несвязывающими и разрыхляющими  $\sigma_d$ -орбиталями  $\Delta$  незначительна, и электроны распределяются по этим орбиталям в соответствии с правилом Хунда. В низкоспиновом комплексе  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$   $\Delta$  велика, и все электроны занимают низший по энергии подуровень, т. е. размещаются на

несвязывающей орбитали. В теории кристаллического поля  $\pi_d$  и  $\sigma_d^{pasp}$  орбитали фигурируют как, соответственно, нижний и верхний d-подуровни.

Видно, что в низкоспиновом комплексе прочность связывания выше, чем в высокоспиновом (нет электронов на разрыхляющих орбиталях). Связывание между комплексообразователем и лигандами усиливается с ростом  $\Delta$  (потому что энергия несвязывающих орбиталей понижается).



[CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (справа) **Таблица 21** 

Устойчивые электронные конфигурации октаэдрических комплексов

Электронная конфигурация комплекса	Электронная конфигурация центрального иона	Примеры цент- ральных ионов
$(\sigma_{\rm d}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^3$	$d^3$	Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>
$(\sigma_{\rm d}{}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^3(\sigma_{\rm d}{}^{\rm pasp})^2$	$d^5$	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
$(\sigma_{\rm d}{}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^6(\sigma_{\rm d}{}^{\rm pasp})^2$	$d^8$	Ni <sup>2+</sup>
$(\sigma_{\rm d}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^6$	$d^6$	Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup>

Таблица 22 Неустойчивые электронные конфигурации октаэдрических комплексов

Электронная конфигурация комплекса	Электронная конфигурация центрального иона	Примеры цент- ральных ионов	
$(\sigma_{\rm d}{}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^3(\sigma_{\rm d}{}^{\rm pasp})^1$	$d^4$	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	
$(\sigma_{\rm d}{}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^6(\sigma_{\rm d}{}^{\rm pasp})^3$	$d^9$	Cu <sup>2+</sup>	

Наиболее устойчивы полностью или наполовину заполненные подуровни. В октаэдрических комплексах это условие выполняется при следующих электронных конфигурациях (табл. 21). При других электронных конфигурациях происходит искажение октаэдрической структуры, т. к. распределение электронов по орбиталям становится несимметричным (табл. 22).

Наличие одного или трёх электронов на разрыхляющих орбиталях соответствует ослаблению двух связей с лигандами. При большом расщеплении это ослабление и связанное с ним искажение структуры может стать столь существенно, что приводит к изменению геометрии комплекса из октаэдра в квадрат (например, в случае  $Cu^{2+}$ ). В высокоспиновых комплексах (при малом  $\Delta$ ) искажение структуры незначительно.

Картина энергетических уровней для тетраэдрических комплексов сложнее, чем для октаэдрических, так как в них большую роль играет  $\pi$ -связывание. Комплексы центральных ионов с конфигурацией  $d^{10}$  обычно тетраэдрические, что обеспечивает размещение всех электронов по устойчивым молекулярным орбиталям.

## После изучения § 8.1 – 8.4 вы должны

- знать, что такое комплексные соединения и какие они бывают;
- уметь записывать уравнения диссоциации и образования комплексных соединений и рассчитывать константы этих процессов по справочным данным;
- делать выводы об устойчивости комплексных соединений на основании справочных данных;
- описывать электронное строение комплексных соединений с помощью метода валентных связей, теории кристаллического поля, метода молекулярных орбиталей;
- предсказывать геометрию комплексных соединений, их магнитные свойства, окраску и устойчивость на основании их электронного строения.

# Задачи с разбором

1. Запишите уравнения диссоциации  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Ионы, находящиеся во внешней координационной сфере, при растворении отщепляются:

$$K_3[Fe(CN)_6] \to 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$
.

Диссоциация внутренней координационной сферы протекает ступенчато и обратимо:

$$\begin{split} [Fe(CN)_6]^{3-} & \longrightarrow & [Fe(CN)_5]^{2-} + CN^-; \\ [Fe(CN)_5]^{2-} & \longrightarrow & [Fe(CN)_4]^- + CN^-; \\ [Fe(CN)_4]^- & \longrightarrow & [Fe(CN)_3] + CN^-; \\ [Fe(CN)_2]^+ & \longrightarrow & [FeCN]^{2+} + CN^-; \\ [FeCN]^{2+} & \longrightarrow & Fe^{3+} + CN^-. \end{split}$$

2. Предскажите состав аммиачного комплекса кадмия, если логарифмы полных констант устойчивости возможных комплексных ионов составляют:

$lg K_1$	lg K <sub>1,2</sub>	lg K <sub>1,2,3</sub>	lg K <sub>1,2,3,4</sub>	lg K <sub>1,2,3,4,5</sub>	lg K <sub>1,2,3,4,5,6</sub>
2,51	4,47	5,77	6,56	6,26	4,56

Рассчитайте ступенчатые константы устойчивости этого комплекса. Рассчитайте полную константу нестойкости этого комплекса. На основании электронного строения предскажите геометрию этого комплекса и тип гибридизации центрального атома.

Равновесие образования самого устойчивого комплекса имеет максимальную полную константу устойчивости. Как видно из таблицы, это комплекс с 4 лигандами  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ .

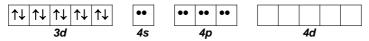
Логарифм полной константы нестойкости обратен логарифму полной константы устойчивости, т. е. составляет –6,56.

$$K_{\text{Hect.}1,2,3,4} = 10^{-6,56} = 2,75 \cdot 10^{-7}.$$

Логарифмы ступенчатых констант устойчивости равны разности логарифмов полных констант устойчивости, отсюда находим эти константы:

$$K_{\text{yct.}1} = 10^{2,51} = 324;$$
  
 $K_{\text{yct.}2} = 10^{4,47-2,51} = 91,2;$   
 $K_{\text{yct.}3} = 10^{5,77-4,47} = 20,0;$   
 $K_{\text{yct.}4} = 10^{6,56-5,77} = 6,17.$ 

Комплексный ион  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  образуется при предоставлении четырьмя молекулами аммиака по одной неподелённой электронной паре атома азота. Эти электронные пары размещаются на низших по энергии свободных орбиталях центрального иона, а именно на одной s- и трёх p-орбиталях:



Такая электронная конфигурация соответствует гибридизации  $sp^3$  и тетраэдрическому строению комплекса.

3. Изобразите схемы молекулярных орбиталей для октаэдрических аквакомплексов ионов, представленных в табл. 22. С чем связана неустойчивость этих ионов?

Электронная конфигурация центрального иона  $d^4$  отвечает электронной конфигурации октаэдрического комплекса

 $(\sigma_{\rm d}{}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^3(\sigma_{\rm d}{}^{\rm pasp})^1,$  а  $d^9-(\sigma_{\rm d}{}^{\rm cB})^{12}(\pi_{\rm d})^6(\sigma_{\rm d}{}^{\rm pasp})^3.$  Изобразим схемы молекулярных орбиталей.

Видно, что до стабильной электронной конфигурации наполовину или полностью заполненного подуровня в обоих случаях не хватает одного электрона. Поэтому, например, октаэдрический аквакомплекс  ${\rm Mn^{2+}}$  устойчив, а  ${\rm Mn^{3+}}$  – нет.

# Задачи для самостоятельного решения

- 1. Почему  $Na[AsF_6]$  комплексная соль, а  $NaAsO_3$  нет?
- 2. Запишите уравнения диссоциации для следующих комплексов: а)  $K_2[Co(SCN)_4]$ ; б)  $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ ; в)  $Na[Al(OH)_4]$ ; г)  $[Cu(NH_3)_2]Cl$ .
- 3. Предскажите сравнительную электропроводность растворов  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ ,  $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$  и  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ .
- 4. В щелочной среде существуют различные гидроксоалюминаты: тетрагидроксоалюминаты  $[Al(OH)_4]^-$  и гексагидроксоалюминаты  $[Al(OH)_6]^{3-}$ . Предположите состав гидроксоборатов и гидроксогаллатов. Аргументируйте свою точку зрения.
- 5. Раствор сульфата железа (III) при прибавлении раствора роданида натрия приобретает красную окраску вследствие образования различных комплексных соединений от [FeSCN] $^{2+}$  до [Fe(SCN) $_6$ ] $^{3-}$ . Определите, какой комплекс наиболее устойчив, если полные константы устойчивости  $K_1$  = 1070;  $K_{1,2}$  = 21380;  $K_{1,2,3}$  = 42660;  $K_{1,2,3,4}$  = 33880;  $K_{1,2,3,4,5}$  = 16980;  $K_{1,2,3,4,5,6}$  = 1700. Найдите ступенчатую константу устойчивости этого комплекса. Напишите уравнение реакции его образования.
- 6. Слиты равные объёмы 0,1 M Na<sub>2</sub>S и 0,01 M [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>. Выпадет ли осадок сульфида серебра, если  $\Pi P(Ag_2S) = 6\cdot 10^{-50}$ , а полная константа устойчивости аммиачного комплекса серебра 1,7·10<sup>7</sup>?
- 7. Почему комплексы, имеющие тетраэдрическое строение, не обладают геометрической изомерией?
- 8. Каково минимальное количество различных монодентантных лигандов, необходимое для существования оптических изомеров а) тетраэдрического комплекса; б) октаэдрического комплекса?

- 9. Приведите примеры лигандов, способных связываться с центральным ионом по-разному.
- 10. Предскажите состав хлоридного комплекса палладия (II), если логарифмы полных констант устойчивости возможных комплексных ионов составляют:

$lg K_1$	lg K <sub>1,2</sub>	lg K <sub>1,2,3</sub>	lg K <sub>1,2,3,4</sub>	lg K <sub>1,2,3,4,5</sub>	lg K <sub>1,2,3,4,5,6</sub>
6,1	10,5	12,9	15,5	13,4	11,3

Рассчитайте ступенчатые константы устойчивости этого комплекса. Рассчитайте полную константу нестойкости этого комплекса. На основании электронного строения предскажите геометрию этого комплекса и тип гибридизации центрального атома.

11. Предскажите состав роданидного комплекса свинца (II), если логарифмы полных констант устойчивости возможных комплексных ионов составляют:

$lg K_1$	lg K <sub>1,2</sub>	lg K <sub>1,2,3</sub>	lg K <sub>1,2,3,4</sub>
1,09	2,52	1,90	0,85

Рассчитайте ступенчатые константы устойчивости этого комплекса. Рассчитайте полную константу нестойкости этого комплекса. На основании электронного строения предскажите геометрию этого комплекса и тип гибридизации центрального атома.

- 12. Почему комплексные соединения  $Cu^+$  и  $Zn^{2+}$  не окрашены? Приведите еще примеры неокрашенных комплексов.
  - 13. Окрашены ли комплексы  $Cu^{2+}$ ?  $Cd^{2+}$ ? Докажите.
- 14. Рассчитайте границы значений  $\Delta$ , при которых возможно появление окраски у комплексных соединений, если интервал длин волн видимого света  $400{-}800$  нм.
- 15. Объясните соотношение между величинами энергии расщепления в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении.
- 16. Почему при увеличении степени окисления центрального иона лиганды приближаются к нему?
- 17. Изобразите схемы молекулярных орбиталей для аквакомплексов ионов, представленных в табл. 21.

# Окислительно-восстановительные реакции

# 9.1. Место окислительно-восстановительных реакций в классификации химических реакций

Химические реакции можно классифицировать по числу и составу участвующих веществ: например, выделяют реакции соединения, разложения, замещения и обмена. Кроме того, реакции могут протекать как без изменения степени окисления, так и с изменением степени окисления реагирующих веществ. Последние относятся к окислительно-восстановительным реакциям.

**Окислительно-восстановительными** являются такие процессы, в которых атомы, входящие в состав реагирующих веществ, изменяют свои степени окисления.

**Реакции соединения** — это химические реакции, в которых из нескольких веществ образуется одно вещество.

А) Рассмотрим взаимодействие железа с хлором при нагревании:

$$2Fe^{0} + 3Cl^{0}_{2} \xrightarrow{t} 2Fe^{+3}Cl^{-1}_{3}$$
.

Эта реакция относится к окислительно-восстановительным, так как атом железа в нулевой степени окисления изменяет степень окисления до +3, а хлор в нулевой степени окисления до -1.

Б) Рассмотрим реакцию оксида кальция с оксидом углерода (IV):

$$Ca^{+2}O^{-2} + C^{+4}O^{-2}_2 = Ca^{+2}C^{+4}O^{-2}_3.$$

Данное взаимодействие протекает без изменения степеней окисления атомов, поэтому не является окислительно-восстановительным.

**Реакции разложения** — это химические реакции, в которых из одного вещества образуются несколько веществ.

А) Термическое разложение нитрата аммония можно описать уравнением:

$$N^{-3}H^{+1}{}_4N^{+5}O^{-2}{}_3 \xrightarrow{t} N^{+1}{}_2O^{-2} + 2H^{+1}{}_2O^{-2}.$$

Атом азота в ионе аммония имеет степень окисления -3, а в нитратионе +5. Они изменяют свои степени окисления до +1, следовательно, мы имеем пример окислительно-восстановительной реакции.

Б) Термическое разложение основного карбоната меди (малахита) выражается уравнением:

$$(Cu^{+2}O^{-2}H^{+1})_2C^{+4}O^{-2}_3 \xrightarrow{\quad t \quad} 2Cu^{+2}O^{-2} + C^{+4}O^{-2}_2 + H^{+1}_2O^{-2}.$$

В результате разложения малахита образуются продукты, атомы в которых имеют те же степени окисления, что и в исходном веществе.

**Реакции замещения** — это химические реакции, в которых атом или группа атомов становится на место другого атома или группы атомов в сложном веществе.

A) Рассмотрим процесс взаимодействия железной пластины с раствором сульфата меди (II):

$$Fe^{0} + Cu^{+2}S^{+6}O^{-2}{}_{4} = Fe^{+2}S^{+6}O^{-2}{}_{4} + Cu^{0}.$$

Эта реакция относится к окислительно-восстановительным, т. к. нейтральный атом железа превращается в ион  $Fe^{2+}$ , а ион  $Cu^{2+}$  – в нейтральный атом.

Б) В процессе производства стекла сплавляют карбонат кальция с диоксидом кремния:

$$Ca^{+2}C^{+4}O^{-2}_3 + Si^{+4}O^{-2}_2 \xrightarrow{t} Ca^{+2}Si^{+4}O^{-2}_3 + C^{+4}O^{-2}_2 \uparrow.$$

Эта реакция протекает без изменения степеней окисления.

**Реакции обмена** — реакции, в которых сложные вещества меняются составными частями — атомами или группами атомов.

Рассмотрим реакции обмена, протекающие в растворах между сложными веществами, такими как:

А) Соль + соль (с выпадением осадка):

$$AgNO_3 + KCl = AgCl \downarrow + KNO_3$$
.

Б) Соль + основание (с выделением газа или выпадением осадка):

$$\begin{aligned} NH_4Cl + NaOH &\xrightarrow{t} NH_3 \uparrow + NaCl + H_2O; \\ CuSO_4 + 2KOH &= Cu(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4. \end{aligned}$$

В) Соль + кислота (с выделением газа, выпадением осадка или образованием более слабой кислоты):

$$Na_2CO_3 + 2HCl = CO_2 \uparrow + 2NaCl + H_2O;$$
  
 $K_2SiO_3 + H_2SO_4 = H_2SiO_3 \downarrow + K_2SO_4;$   
 $CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl.$ 

Г) Основание + кислота (а также основная соль + кислота, основание + кислая соль, основная соль + кислая соль) – реакция нейтрализации:

$$KOH + HCl = KCl + H_2O;$$
  
 $(CaOH)Cl + HCl = CaCl_2 + H_2O;$   
 $KOH + KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2O;$   
 $(CaOH)_3PO_4 + 3CaHPO_4 \xrightarrow{t} 2Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O.$ 

Все эти реакции не относятся к окислительно-восстановительным реакциям, так как не происходит изменение степеней окисления атомов.

Существуют ли окислительно-восстановительные реакции обмена? Рассмотрим процесс:

$$Fe(OH)_2 + 4HNO_{3 \text{ (KOHIL.)}} = Fe(NO_3)_3 + NO_2 \uparrow + 3H_2O.$$

Это реакция между сложными веществами с образованием новых сложных веществ, в которой меняются степени окисления: атом железа повышает степень окисления от +2 до +3, а атом азота — понижает от +5 до +4. Несомненно, что это окислительно-восстановительная реакция. Но является ли она реакцией обмена? Нет, т. к. она не сводится к обмену двух сложных веществ атомами или группами атомов. Существует множество окислительно-восстановительных реакций между сложными веществами, которые нельзя строго отнести ни к одному выделяемому в школьной программе классу реакций. Например:

$$8KMnO_4 + 5H_2S + 7H_2SO_4 = 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O.$$

Окислительно-восстановительные реакции составляют большую часть химических процессов.

# 9.1.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций

**Реакции межмолекулярного окисления-восстановления** — это реакции, в которых окислитель входит в состав одного вещества, а восстановитель — в состав другого вещества.

Большинство привычных нам реакций именно такие. Например:

$$4N^{-3}H_3 + 5O^0_2 \xrightarrow{\kappa amanus amop} 4N^{+2}O^{-2} + 6H_2O^{-2};$$
  
 $5HI^{-1} + HI^{+5}O_3 = 3I^0_2 + 3H_2O.$ 

В некоторых реакциях степень окисления увеличивается (или уменьшается) у нескольких элементов. Например:

$$4Fe^{+2}S^{-1}_{2} + 11O^{0}_{2} = 2Fe^{+3}_{2}O^{-2}_{3} + 8S^{+4}O^{-2}_{2}$$
.

В этом процессе увеличиваются степени окисления как атомов железа, так и атомов серы. Уменьшается степень окисления атомов кислорода.

**Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления** — это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными атомами, но входят в состав одного вещества.

Например:

$$(N^{-3}H_4)_2Cr^{+6}_2O_7 \xrightarrow{t} N^0_2 + Cr^{+3}_2O_3 + 4H_2O.$$

B этой реакции азот в степени окисления -3 является восстановителем, а хром в степени окисления +6 — окислителем.

Во внутримолекулярных реакциях окисления-восстановления также может быть несколько окислителей или несколько восстановителей, например:

$$2Ag^{+1}N^{+5}O^{-2}_{3} \xrightarrow{t} 2Ag^{0} + 2N^{+4}O_{2} + O^{0}_{2}.$$

В этой реакции два элемента — серебро и азот — понижают свою степень окисления, т. е. являются окислителями. Восстановитель — кислород в степени окисления -2.

**Реакции** диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) — это реакции, в которых окислителем и восстановителем является элемент в промежуточной степени окисления, атомы которого входят в состав одного вещества.

Например:

$$Cl^{0}_{2} + 2KOH = KCl^{-1} + KCl^{+1}O + H_{2}O;$$
  
 $4H_{3}P^{+3}O_{3} \xrightarrow{t} P^{-3}H_{3} + 3H_{3}P^{+5}O_{4}.$ 

Здесь часть атомов хлора, принимая электроны, переходит в  $Cl^{-1}$ , а другая часть атомов хлора, отдавая электроны, переходит в  $Cl^{+1}$ . Т. е. хлор и окисляется, и восстанавливается. То же самое можно сказать о фосфоре во второй реакции: атомы фосфора в степени окисления +3 принимают по 6 электронов, переходя в  $P^{-3}$ , а другие атомы  $P^{+3}$  отдают по 2 электрона, переходя в  $P^{+5}$ .

**Реакции сопропорционирования** — это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления, а в продукте реакции атомы этого элемента приобретают промежуточную степень окисления.

По аналогии с диспропорционированием выделяют реакции сопропорционирования — «диспропорционирование наоборот». Примером такой реакции может являться взаимодействие HI и HIO<sub>3</sub>, приведенное в пункте 1, или разложение нитрита аммония:

$$N^{-3}H_4N^{+3}O_2 = N^0_2 + 2H_2O.$$

Отсюда видно, что реакции сопропорционирования могут быть как межмолекулярными, так и внутримолекулярными.

## После изучения § 9.1 вы должны

- уметь относить химические реакции к тому или иному классу;
- приводить примеры реакций разных классов;
- уметь отличать окислительно-восстановительные реакции от остальных.

### Задачи с разбором

**1.** Являются ли окислительно-восстановительными следующие реакции:

A) 
$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$
;  
B)  $2FeO + 4H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 4H_2O$ ?

Чтобы решить этот вопрос, необходимо установить, изменяются ли в данных реакциях степени окисления у каких-либо элементов.

- A)  $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+2}; O^{-2} \rightarrow O^{-2}; H^{+1} \rightarrow H^{+1}; Cl^{-1} \rightarrow Cl^{-1}.$  Степени окисления не изменяются, реакция не является окислительно-восстановительной.
- Б)  $\mathbf{Fe^{+2}} \to \mathbf{Fe^{+3}}; \, \mathrm{O^{-2}} \to \mathrm{O^{-2}}; \, \mathrm{H^{+1}} \to \mathrm{H^{+1}}; \, \mathbf{S^{+6}} \to \mathbf{S^{+4}}.$  Изменяются степени окисления железа и серы, значит, реакция окислительно-восстановительная.

Собственно, этот вывод можно было сделать сразу после первого шага, показавшего изменение степени окисления железа:  $\mathbf{F}\mathbf{e}^{+2} o \mathbf{F}\mathbf{e}^{+3}$ .

Ответ: А) не является; Б) является окислительно-восстановительной.

**2.** В некоторой окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом:  $3d^6 \rightarrow 3d^5$  и  $3d^{10}4s^24p^5 \rightarrow 3d^{10}4s^24p^6$ . Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

Найдем атомы или ионы с перечисленными электронными конфигурациями:

Отсюда делаем вывод, что первый переход  $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ .

$$3d^{10}4s^24p^5$$
 Br<sup>0</sup>;  $3d^{10}4s^24p^6$  Br<sup>-</sup>.

Отсюда однозначно следует второй переход  $Br_2 \to Br^-$ .

Чтобы записать реакцию целиком, придется добавить к ионам железа анионы, а к бромид-ионам – катионы. Например:

$$2FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2HBr;$$
  
 $2FeBr_2 + Br_2 = 2FeBr_3.$ 

### Задачи для самостоятельного решения

**1.** Какие уравнения описывают окислительно-восстановительные реакции? Найдите среди них реакции внутримолекулярного окисления-востановления и реакции диспропорционирования.

A) 
$$C + 2Cl_2 = CCl_4$$
;  
B)  $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ ;  
B)  $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$ ;  
 $\Gamma$ )  $6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ ;  
 $\Pi$ )  $(C_2H_5)_2NH + HCl = (C_2H_5)_2NH_2Cl$ ;  
E)  $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ ;  
 $M$ )  $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$ ;  
3)  $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$ ;  
 $M$ )  $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ ;  
 $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ ;

**2.** Какое из уравнений описывает не окислительно-восстановительную реакцию?

- **3.** Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два или более элементов а) повышают, б) понижают свою степень окисления.
- $4^*$ . Являются ли окислительно-восстановительными реакциями переходы между аллотропными модификациями?
- **5\*.** Являются ли окислительно-восстановительными реакциями реакции изомеризации?
- **6\*.** В некоторой окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом: А)  $3d^5 \rightarrow 3d^6$  и  $3d^{10}4s^1 \rightarrow 3d^9$ ; Б)  $3d^5 \rightarrow 3d^6$  и  $3s^23p^6 \rightarrow 3s^23p^4$ ; В)  $3d^4 \rightarrow 3d^3$  и  $3s^23p^5 \rightarrow 3s^23p^6$ . Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

### 9.2. Степень окисления

В молекулах соединений и тем более в ионных кристаллах электронная плотность распределена неравномерно, поскольку атомы обладают разной электроотрицательностью. Понятие «степень окисления» используют, чтобы качественно охарактеризовать наличие избытка или недостатка электронной плотности на атоме. Кроме того, это понятие находит широкое использование при уравнивании окислительновосстановительных реакций.

**Степень окисления** — это формальный заряд атома, вычисленный исходя из предположения, что все связи между различными атомами являются ионными.

Степень окисления, являясь формальной величиной, имеет мало общего с реальным зарядом на атоме. Так, в хлороводороде HCl действительные заряды на атомах H и Cl равны +0,2 и -0,2, а степени окисления +1 и -1. Связь P–H в фосфине PH<sub>3</sub> практически неполярная (значения электроотрицательностей элементов почти одинаковы), но степень окисления атома фосфора равна -3, а водорода +1.

Часто понятия «валентность» и «степень окисления» путают, поскольку во многих случаях их численные значения совпадают. Но это совершенно разные вещи. Валентность отражает реальное число связей, образуемое атомом, а степень окисления:

- 1) величина формальная, поэтому не надо пугаться дробных степеней окисления, таких как +8/3 или -0.5, и высоких по абсолютной величине степеней окисления, таких как +7 или -4 (это не реальные заряды!);
  - 2) являясь зарядом, имеет знак (+ или -);
- 3) в простых веществах равна 0, так как в них нет связей между различными атомами.

Для определения степеней окисления атомов в соединении нужно сравнивать значения их электроотрицательностей (см. табл. 16).

Определяя степени окисления атомов, мы условно считаем, что по всем полярным ковалентным связям общая электронная пара полностью смещена к более электроотрицательному атому. При этом по неполярным ковалентным связям, естественно, никакого смещения электронов не происходит.

# *Пример 1.* OF<sub>2</sub>

Составим графическую формулу: F-O-F. Электроотрицательность фтора выше электроотрицательности кислорода, поэтому заряд на атоме фтора отрицательный. Каждый атом фтора образует одну связь, значит, получает по одному электрону. Итак, степень окисления фтора -1. Кислород образует две связи, отдавая свои электроны фтору, поэтому

степень окисления кислорода +2, и вещество является фторидом кислорода, а не оксидом фтора.

### Пример 2. $H_2O_2$

В молекуле пероксида водорода одинаковые атомы связаны друг с другом: Н–О–О–Н. Электроотрицательность кислорода выше электроотрицательности водорода, поэтому заряд на атомах водорода положительный. Каждый атом водорода образует одну связь, значит, степень окисления водорода +1. Каждый атом кислорода образует две связи, но лишь одна из них полярна (с водородом). Значит, передача электрона к кислороду происходит лишь по одной связи, и степень окисления кислорода –1.

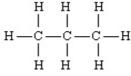
### *Пример 3*. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Эта частица – катион гидроксония – образуется из  $H_2O$  и  $H^+$  по донорно-акцепторному механизму. При этом атом кислорода предоставляет в общее

пользование свою неподелённую электронную пару, а  $H^+$  не предоставляет электронов. Поэтому мы не можем считать, что по связи, образованной по донорно-акцепторному механизму, происходит переход электронов от водорода к кислороду: у иона водорода электронов не было. Значит, смещение электронов к кислороду происходит по двум связям, и степень окисления кислорода –2. Степень окисления водорода +1.

## Пример 4. $C_3H_8$

В молекуле пропана крайние атомы углерода имеют три полярные связи с атомами водорода. Электроотрицательность углерода больше, чем электроотрицательность водорода, поэтому



передача одного электрона по каждой такой связи дает на углероде заряд - 3, на водороде +1. Средний атом углерода имеет только две полярные связи. Его заряд (степень окисления) будет -2.

Таблица 23 Степени окисления углерода, характерные для некоторых классов органических соединений

	Классы	Примеры
	соединений	
1	Алканы	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
		$C^{-3}H_3 - C^0 - C^{-1}H - C^{-2}H_2 - C^{-3}H_3$
		CH <sub>3</sub>

2	Алкены	$C^{-2}H_2 = C^0 - C^{-3}H_3$		
		$C^{-3}H_3$ $C^{-2}H_2=C^{-1}H$ — $C^{-3}H_3$		
3	Алкины	$C^{-1}H\equiv C^0-C^{-3}H_3$		
4	Арены	$^{-1}$ $^{-1}$ $^{-1}$ $^{0}$ $^{-3}$ $^{-3}$ $^{-1}$		
5	Спирты	$C^{-3}H_3$ $C^{-3}H_3$ — $C^0H$ — $C^{+1}$ — $C^{-1}H_2$ —OH $  \qquad  $ OH OH		
6	Альдегиды и кетоны	$C^{-3}H_3$ — $C^{+2}$ — $C^{-3}H_3$ $U$ $C^{-3}H_3$ — $C^{+1}H=O$		
7	Кислоты	C <sup>-3</sup> H <sub>3</sub> —C <sup>+3</sup> —OH    O		
8	Галогеналканы	$C^{-2}H_3Cl; C^0H_2Cl_2; C^{+2}HCl_3; C^{+4}Cl_4$		

Существует также формальный подход к определению степени окисления, основывающийся на простых и четких **правилах**:

- **0.** Правилу с меньшим номером отдается предпочтение перед правилом с большим номером.
- **1.** Сумма степеней окисления всех атомов в любой частице равна заряду этой частицы. Если речь идет о молекуле, то суммарный заряд равен нулю.

Пример 1.  $Cl_2$ . Так как заряд молекулы равен нулю, то если принять степень окисления Cl за X, получим 2X = 0, X = 0.

**2.** Степень окисления атома F равна -1 (так как фтор — самый электроотрицательный элемент и «стягивает» к себе электрон любого другого атома).

*Пример 2*.  $F_2$ . Степень окисления F равна 0 (правило 1, как правило c меньшим номером, имеет преимущество перед правилом 2).

**3.** Степень окисления атомов элементов главных подгрупп I, II группы и алюминия равна + N группы (типичные металлы склонны отдавать

внешние электроны, приобретая положительную степень окисления, равную номеру группы).

- **4.** Степень окисления атома H равна +1.
- *Пример 3*.  $CaH_2$ . Степень окисления Ca равна +2 (правило 3 имеет преимущество перед правилом 4), тогда степень окисления H равна -1.
- Пример 4. С<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Степень окисления H равна +1, значит, если степень окисления C принять за X, то  $3X + 8 \cdot 1 = 0$ . Отсюда X = -8/3.
  - **5.** Степень окисления атома O равна –2.
- Пример 5.  $H_2O_2$ . Степень окисления H равна +1 (правило 4 имеет преимущество перед правилом 5). Значит, если степень окисления O принять за X, то  $2X+2\cdot 1=0$ . Отсюда X=-1.
- **6.** Максимальная положительная степень окисления атома элемента равна +№ группы, в которой находится элемент в периодической таблице. Минимальная отрицательная степень окисления равна № группы -8.

Это связано с тем, что атом способен отдать столько электронов, сколько находится на его внешнем слое, и принять столько электронов, сколько ему не хватает до завершения октета.

Это правило строго верно лишь для элементов главных подгрупп. Переходные металлы не всегда подчиняются данной закономерности. Так, медь находится в I группе, но её максимальная степень окисления равна +2.

- **7.** Атом более электроотрицательного элемента в соединении имеет минимальную отрицательную степень окисления.
- *Пример 6.* ICl $_3$ . Степень окисления Cl равна 1, тогда степень окисления I равна +3.
- **8.** Если в состав сложного соединения входят более простые частицы (молекулы или ионы), то степени окисления атомов в этих частицах такие же, как если бы они существовали в свободном виде.
- Пример 7.  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . В составе комплексного иона находятся молекулы воды. Значит, степень окисления H и степень окисления O таковы же, как в  $H_2O$ : +1 и -2, соответственно. Молекула  $H_2O$  имеет нулевой заряд, значит, заряд комплексного иона совпадает со степенью окисления Cr, равной, таким образом, +3.
- *Пример 8.* MnSO<sub>4</sub>. Степень окисления S и степень окисления O такие же, как в сульфат-ионе: +6 и -2; заряд сульфат-иона -2, значит, степень окисления Mn равна +2.

Обратите внимание, что при использовании формального подхода для  $C_3H_8$  получились другие значения степеней окисления, чем найденные с помощью логических рассуждений. Логический подход более корректно отражает (насколько это вообще возможно в предположении ионности связей)

заряженность разных атомов. Формальный же подход дает для всех одноимённых атомов (в данном случае С) усреднённую величину (-8/3), которую потом удобно использовать при уравнивании окислительно-восстановительных реакций.

Иногда даже логический подход не отражает распределения зарядов в веществе. Хороший пример – молекула озона, имеющая строение

Это полярная молекула, в которой на среднем атоме кислорода недостаток электронной плотности, а на концевых — избыток, поскольку центральный атом кислорода передает концевому атому электронную пару в совместное «владение». Тем не менее оба подхода дают степень окисления для всех атомов кислорода 0.

# После изучения § 9.2 вы должны

- различать понятия «валентность» и «степень окисления»;
- уметь определять степень окисления путем рассуждения и с помощью формального подхода;
- делать осознанный выбор между способами определения степени окисления в зависимости от своих целей.

#### Задачи с разбором

1. Поставьте каждому атому углерода в соответствие степень окисления:

$${\rm ^{3}_{CH_{3}}} - {\rm ^{2}_{CH}} - {\rm ^{1}_{COOH}}$$

Рассмотрим атом 1. Одной связью он связан с атомом углерода (неполярная связь). Кроме того, он образует три полярные связи с атомами кислорода (одну двойную и одну одинарную). Кислород – более электроотрицательный элемент, чем углерод. Значит, в терминах степени окисления атом углерода отдаст 3 электрона атомам кислорода, и степень окисления атома углерода +3.

Рассмотрим атом 2. Он образует две неполярные связи с соседними атомами углерода. Кроме того, он образует две полярные связи: с атомом кислорода (более электроотрицательным) и с атомом водорода (менее электроотрицательным). Значит, по связи C-H происходит смещение электрона к атому углерода, а по связи O-H- от атома углерода. В итоге у атома углерода остается такой же заряд, как был. Степень окисления 0.

Рассмотрим атом 3. Он образует одну неполярную связь с соседним углеродом и три полярные связи с атомами водорода. Водород – менее

электроотрицательный атом. Значит, происходит смещение электронов по трем связям к углероду, т. е. степень окисления углерода –3.

*Ответ*: Для атома 1: +3; для атома 2: 0; для атома 3: -3.

**2.** Выберите формулы частиц, содержащих атом углерода, у которого не совпадают численные значения (по модулю) валентности и степени окисления: A)  $CO_2$ ; E0  $C_2H_6$ ; E1  $H_2CO_3$ ; E2  $H_4$ 2  $H_4$ 3  $H_4$ 4.

Валентность углерода во всех этих соединениях равна IV. Найдём степени окисления:

- A) У атома кислорода степень окисления -2, в целом молекула нейтральна. Примем степень окисления углерода за X и решим уравнение  $X + 2 \cdot (-2) = 0$ . Отсюда X = +4, что численно совпадает с валентностью.
- Б) У атома водорода степень окисления +1, в целом молекула нейтральна. Решив уравнение  $2X + 6 \cdot (+1) = 0$ , получим степень окисления углерода X = -3, что не совпадает с валентностью.
- В) Степень окисления водорода +1, кислорода -2. Решив уравнение  $2 \cdot (+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$ , получим степень окисления углерода X = +4, что численно совпадает с валентностью.
- $\Gamma$ ) Аналогичным способом составляем и решаем уравнение  $X+4\cdot(+1)=0$ , отсюда X=-4, что по модулю совпадает с валентностью.
- Д)  $X + 2 \cdot (+1) + 2 \cdot (-2) = 0$ , отсюда X = +2, что не совпадает с валентностью.
  - E)  $3X + 4 \cdot (+1) = 0$ , отсюда X = -4/3, что не совпадает с валентностью. *Ответ*: Б)  $C_2H_6$ ; Д) HCOOH; E)  $C_3H_4$ .
- **3.** Для соединения  $H_2S_2O_4$  поставьте в соответствие атому каждого элемента степень окисления.

Степень окисления водорода +1, кислорода -2. Найдем степень окисления серы, приняв её за X и решив уравнение:  $2 \cdot (+1) + 2X + 2 \cdot (-4) = 0$ . Отсюда X = +3.

*Ответ*: Степени окисления H: +1; S: +3; O: -2.

# Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Какое значение не может иметь степень окисления: 1) +7; 2) 0; 3) -1,5; 4) -18?
- **2.** В каком соединении у атома серы отрицательная степень окисления: 1) NaHS; 2) NaHSO<sub>3</sub>; 3) NaHSO<sub>4</sub>; 4)  $SO_2$ ?
- **3.** В каком соединении наивысшая степень окисления иода: 1) KI; 2) KIO; 3) KIO<sub>3</sub>; 4) KIO<sub>4</sub>?
- **4.** Выберите формулы частиц, содержащих атом, у которого не совпадают численные значения (по модулю) валентности и степени окисления:

- 1) A) N<sub>2</sub>; B) NH<sub>3</sub>; B) NO<sub>2</sub>; Γ) HNO<sub>3</sub>; Д) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; E) NO;
- 2) A) SCl<sub>2</sub>; δ) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; B) S<sub>8</sub>; Γ) H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; Д) H<sub>2</sub>S; E) SOBr<sub>2</sub>;
- 3) A) CO; Б) O<sub>3</sub>; В) OF<sub>2</sub>; Г) O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; Д) SOCl<sub>2</sub>; Е) H<sub>2</sub>O.
- **5.** Поставьте каждому атому в молекуле с формулой A)  $H_4P_2O_6$ ; Б)  $H_2Cr_3O_{10}$ ; В)  $H_2S_2O_6$  в соответствие степень окисления.
- **6.** Найдите степени окисления всех атомов в соединениях:  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $BrF_5$ , RbH,  $S_2Cl_2$ .
- **7\*.** Поставьте каждому атому углерода в соответствие степень окисления:

1 COOH

2 3 4 | 5 6

HOOC — 
$$CH_2$$
 —  $C$  —  $CH_2$  —  $COOH$ 

OH

OH

7 | 8 9

HO

 $CH$  —  $CH_2$  —  $NH$  —  $CH_3$ 

4

2 3 4 5 6

 $CH_2$  =  $C$  —  $CH$  —  $C$  =  $CH$ 
 $I$  | | |

7  $CH_3$  O OH

- $8^*$ . Найдите степени окисления всех атомов в соединениях: A)  $K_6[Co_2(CN)_{10}];$  B)  $K_3[Cr(OH)_6];$  B)  $K_4[Fe(CN)_6];$  Г) бутин-1; Д) 2-аминопропановая кислота.
- $9^*$ . Какова степень окисления серы в тиосерной кислоте  $H_2S_2O_3$ ? Используя рассуждения и формальный подход, приведите аргументы в пользу вашей точки зрения.

# 9.3. Окислители и восстановители

В окислительно-восстановительной реакции обязательно происходит и увеличение, и уменьшение степеней окисления. Не бывает так, чтобы степени окисления атомов только уменьшались или только увеличивались. Окислительно-восстановительная реакция состоит из 2 процессов:

Окисление – процесс отдачи электронов.

Восстановление – процесс приёма электронов.

Степень окисления атома, участвующего в процессе окисления, возрастает. Например:

$$H_2^0 - 2e = 2H^{+1}$$
.

Степень окисления атома, участвующего в процессе восстановления, уменьшается. Например:

$$Cu^{+2} + 2e = Cu^{0}$$
.

Эти два процесса происходят обязательно одновременно:

$$Cu^{+2}O + H_2{}^0 = Cu^0 + H_2{}^{+1}O.$$

В противном случае электроны должны были бы появляться из ниоткуда или уходить в никуда, что противоречит закону сохранения электрического заряда.

**Окислители** – вещества или атомы, принимающие электроны в процессе реакции. При этом они восстанавливаются, их степень окисления уменьшается.

**Восстановители** – вещества или атомы, отдающие электроны в процессе реакции. При этом они окисляются, их степень окисления увеличивается.

#### 9.3.1. Типичные окислители

К типичным окислителям можно отнести простые вещества — неметаллы (например, галогены  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ; кислород  $O_2$ , озон  $O_3$ ); соединения металлов (например, марганца и хрома) в высоких степенях окисления (КМп $O_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2CrO_7$ ); соединения неметаллов в высоких степенях окисления: азотную кислоту  $HNO_3$ , концентрированную серную кислоту  $H_2SO_4$ , кислородсодержащие соединения галогенов (например,  $HClO_2$ ,  $KClO_3$ ,  $KBrO_3$ ,  $KClO_4$ ); катионы металлов в высших или промежуточных степенях окисления (например,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ).

# 1. Перманганат калия КМпО4

Степень окисления марганца в этом соединении +7. В зависимости от условий проведения реакции, в которой участвует  $KMnO_4$ , возможно образование различных продуктов восстановления, содержащих марганец в различных степенях окисления.

1) В кислой среде  $Mn^{+7}$  переходит в  $Mn^{+2}$ , при этом он принимает 5 электронов:

$$2KMn^{+7}O_4 + 10Fe^{+2}SO_4 + 8H_2SO_4 = 2Mn^{+2}SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

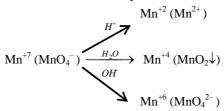
2) В нейтральной (или слабощелочной) среде  $Mn^{+7}$ , принимая 3 электрона, переходит в  $Mn^{+4}$ , образуя диоксид марганца  $MnO_2$ :

$$2KMn^{+7}O_4 + 3Na_2S^{+4}O_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2S^{+6}O_4 + 2KOH.$$

3) В сильнощелочной среде  $Mn^{+7}$  изменяет свою степень окисления до  $Mn^{+6}$ , давая манганат-ион  $MnO_4{}^{2-}$ :

$$2KMn^{+7}O_4 + KN^{+3}O_2 + 2KOH = 2K_2Mn^{+6}O_4 + KN^{+5}O_3 + H_2O.$$

Все вышеизложенное можно изобразить схемой:



# 2. Хромат и дихромат калия (К2СгО4 и К2Сг2О7)

В указанных соединениях окислителем выступает  $Cr^{+6}$ , причем в кислой или нейтральной среде он переходит в ион  $Cr^{3+}$ , а в щелочной – в гексагидроксохромат (III)  $[Cr(OH)_6]^{3-}$  или в тетрагидроксохромат (III)  $[Cr(OH)_4]^-$ :

$$\begin{split} K_2 C r^{+6}{}_2 O_7 + 3 H_2 S^{-2} + 4 H_2 S O_4 &= C r^{+3}{}_2 (S O_4)_3 + 3 S^0 + K_2 S O_4 + 7 H_2 O; \\ 6 K_2 C r^{+6} O_4 + 2 C^{-2} H_3 N^{-3} H_2 + 8 H_2 O \xrightarrow{OH^-} \\ \xrightarrow{OH^-} N^0{}_2 + 6 K [C r (OH)_4] + 2 K_2 C^{+4} O_3 + 2 K O H; \\ 6 K_2 C r^{+6} O_4 + 2 C^{-2} H_3 N^{-3} H_2 + 8 H_2 O + 10 K O H &= N^0{}_2 + 6 K_3 [C r (OH)_6] + \\ &+ 2 K_2 C^{+4} O_3. \end{split}$$

Схема этих переходов:

## 3. Концентрированная серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Окислителем в молекуле  $H_2SO_4$  является  $S^{+6}$ , причем в зависимости от условий проведения реакции: активности восстановителя, концентрации кислоты, времени проведения реакции и температуры, — продуктами восстановления могут быть соединения серы в различных степенях окисления. Например:

1) Неметаллы и малоактивные металлы взаимодействуют только с концентрированной кислотой, при этом выделяется сернистый газ:

$$\begin{split} Cu^0 + 2H_2S^{+6}O_{4\,(\text{\tiny K})} &= Cu^{+2}SO_4 + S^{+4}O_2 + 2H_2O;\\ C^0 + 2H_2S^{+6}O_{4\,(\text{\tiny K})} &= C^{+4}O_2 + 2S^{+4}O_2 + 2H_2O. \end{split}$$

2) Продукты взаимодействия серной кислоты с активными металлами сильно зависят от её концентрации. Вплоть до концентраций 20-25% в качестве окислителя выступает  $H^+$  (как в обычных кислотах), и выделяется водород. При повышении концентрации в смеси продуктов восстановления начинает появляться сероводород, затем сера, и наконец (при концентрациях кислоты > 70%) сернистый газ:

$$\begin{split} Zn^0 + H^{+1}{}_2SO_4{}_{(20\%)} &= Zn^{+2}SO_4 + H^0{}_2;\\ 4Zn^0 + 5H_2S^{+6}O_4{}_{(40\%)} &= 4Zn^{+2}SO_4 + H_2S^{-2} + 4H_2O;\\ 3Zn^0 + 4H_2S^{+6}O_4{}_{(60\%)} &= 3Zn^{+2}SO_4 + S^0 + 4H_2O;\\ Zn^0 + 2H_2S^{+6}O_4 &= Zn^{+2}SO_4 + S^{+4}O_2 + 2H_2O. \end{split}$$

3) Продукты взаимодействия серной кислоты с галогенидами зависят от восстановительной способности последних. Наиболее сильный восстановитель в этом ряду – иодид – восстанавливает  $S^{+6}$  до серы или даже сероводорода (выделяется смесь продуктов), тогда как бромид может восстановить  $S^{+6}$  лишь до сернистого газа:

$$\begin{split} 8HI^{-1} + H_2S^{+6}O_4 &= 4I^0{}_2 + H_2S^{-2} + 4H_2O; \\ 6HI^{-1} + H_2S^{+6}O_4 &= 3I^0{}_2 + S^0 + 4H_2O; \\ 2HBr^{-1} + H_2S^{+6}O_4 &= Br^0{}_2 + S^{+4}O_2 + 2H_2O. \end{split}$$

Хлорид и тем более фторид – слишком слабые восстановители и не могут восстановить серную кислоту.

Все это можно отобразить схемой:

$$S^{+6} \text{ (H2SO4)} \xrightarrow{Zn (50-70\%), I^{-}} S^{+4} \text{ (SO2)}$$

$$Z_{n (50-70\%), I^{-}} \longrightarrow S^{0} \text{ (S)}$$

$$Z_{n (30-50\%), I} \longrightarrow S^{-2} \text{ (H2S)}$$

#### 4. Азотная кислота HNO<sub>3</sub>

В азотной кислоте любой концентрации окислителем выступает  $N^{+5}$ . В зависимости от концентрации кислоты и активности восстановителя могут образовываться соединения различных степеней окисления:

$$N^{+4}$$
 (NO<sub>2</sub>)  $N^{+2}$  (NO)  $N^{+1}$  (N<sub>2</sub>O)  $N^{0}$  (N<sub>2</sub>)  $N^{-3}$  (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) усиление активности восстановителя увеличение концентрации кислоты

Например:

$$\begin{split} Cu^0 + 4HN^{+5}O_{3 \ (\kappa)} &= Cu(NO_3)_2 + 2N^{+4}O_2 + 2H_2O; \\ C^0 + 4HN^{+5}O_{3 \ (\kappa)} &= CO_2 + 4N^{+4}O_2 + 2H_2O; \\ 3Cu^0 + 8HN^{+5}O_{3 \ (>30\%)} &= 3Cu(NO_3)_2 + 2N^{+2}O + 4H_2O; \\ 3P^0 + 5HN^{+5}O_{3 \ (>30\%)} + 2H_2O &= 3H_3PO_4 + 5N^{+2}O; \\ 4Zn^0 + 10HN^{+5}O_{3 \ (10-30\%)} &= 4Zn(NO_3)_2 + N^{+1}_2O + 5H_2O; \\ 5Zn^0 + 12HN^{+5}O_{3 \ (>10-30\%)} &= 5Zn(NO_3)_2 + N^0_2 + 6H_2O; \\ 4Zn^0 + 10HN^{+5}O_{3 \ (<10\%)} &= 4Zn(NO_3)_2 + N^{-3}H_4NO_3 + 3H_2O. \end{split}$$

При средних концентрациях кислоты выделяется смесь продуктов, один из которых может преобладать.

В отличие от иона  $SO_4^{2-}$ , нитрат-ион  $NO_3^-$  может проявлять окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде, например:

$$4Zn^{0} + KN^{+5}O_{3} + 7KOH + 6H_{2}O = N^{-3}H_{3} + 4K_{2}[Zn^{+2}(OH)_{4}].$$

## 5. Кислородсодержащие соединения галогенов

Кислородсодержащие соединения хлора и брома, в которых атомы галогенов имеют положительные степени окисления, проявляя свойства окислителей, восстанавливаются в галогенид-ион:

$$\begin{split} 6P^0 + 5KCl^{+5}O_3 &= 3P^{+5}{}_2O_5 + 5KCl^{-1}; \\ H_2S^{-2} + 4KBr^{+1}O &= H_2S^{+6}O_4 + 4KBr^{-1}. \end{split}$$

Однако кислородсодержащие соединения иода восстанавливаются до свободного иода:

$$2HI^{+5}O_3 + 5CO^{+2} = I^0_2 + 5C^{+4}O_2 + H_2O.$$

Схематично это можно изобразить так:

$$Cl^{+n}$$
,  $Br^{+n} \xrightarrow{+(n+1)e} Cl^{-1}$ ,  $Br^{-1}$ 

$$2I^{+n} \xrightarrow{+2ne} I_2$$

#### 6. Катионы металлов в высшей степени окисления

Проявляя свойства окислителей, они превращаются в катионы с более низкой степенью окисления, например:

$$\begin{split} 2Fe^{+3}Cl_3 + Cu^0 &= 2Fe^{+2}Cl_2 + Cu^{+2}Cl_2;\\ Cu^{+2}Cl_2 + 2KI^{-1} &= \frac{1}{2}I^0_2 + Cu^{+1}I + 2KCl;\\ Sn^{+4}Cl_4 + H_2S^{-2} &= Sn^{+2}Cl_2 + S^0 + 2HCl. \end{split}$$

Катионы неактивных металлов восстанавливаются обычно до простых веществ:

$$RC^{+1}HO + 2[Ag^{+1}(NH_3)_2]OH = RC^{+3}OONH_4 + 2Ag^0 \downarrow + 3NH_3 + H_2O.$$

#### 7. Галогены

Окислительная способность в ряду галогенов падает от фтора к иоду. Фтор способен вытеснить кислород из воды, остальные галогены – нет:

$$2F_{2}^{0} + 2H_{2}O_{2}^{-2} = 4HF_{1}^{-1} + O_{2}^{0}$$
.

Если сравнить взаимодействие галогенов с сероводородом, то мы увидим, что от хлора к иоду уменьшается степень окисления серы в продукте:

$$\begin{split} 4Cl^0{}_2 + H_2S^{-2} + 4H_2O &= 8HCl^{-1} + H_2S^{+6}O_4; \\ 3Br^0{}_2 + H_2S^{-2} + 2H_2O &= 6HBr^{-1} + S^{+4}O_2; \\ I^0{}_2 + H_2S^{-2} &= 2HI^{-1} + S^0. \end{split}$$

#### 8. Кислород

Кислород – активный окислитель. В избытке кислорода обычно образуются высшие оксиды:

$$\begin{split} 4P^0 + 5O^0{}_2 &= 2P^{+5}{}_2O^{-2}{}_5;\\ C^{-4}H_4 + 2O^0{}_2 &= C^{+4}O^{-2}{}_2 + 2H_2O^{-2}. \end{split}$$

Исключения:

1) Кристаллическая решётка оксидов щелочных металлов неустойчива, поэтому щелочные металлы с большими радиусами образуют при окислении пероксиды и надпероксиды (супероксиды):

$$\begin{split} 4\text{Li}^0 + \text{O}^0{}_2 &= 2\text{Li}^{+1}{}_2\text{O}^{-2};\\ 2\text{Na}^0 + \text{O}^0{}_2 &= \text{Na}^{+1}{}_2\text{O}^{-1}{}_2 \text{ (пероксид)};\\ \text{K}^0 + \text{O}^0{}_2 &= \text{K}^{+1}\text{O}^{-1/2}{}_2 \text{ (надпероксид)}. \end{split}$$

2) При окислении азотсодержащих соединений без катализатора образуется азот. При их окислении в присутствии катализатора или при взаимодействии кислорода с молекулярным азотом — оксид азота (II):

$$4N^{-3}H_3 + 3O^0_2 = 2N^0_2 + 6H_2O^{-2};$$
 $4N^{-3}H_3 + 5O^0_2 \xrightarrow{\kappa amanus amop} 4N^{+2}O^{-2} + 6H_2O^{-2};$ 
 $N^0_2 + O^0_2 \xrightarrow{} 2N^{+2}O^{-2}$  (в электрическом разряде).

Однако оксид азота (II) легко окисляется до оксида азота (IV):

$$2N^{+2}O + O^0_2 = 2N^{+4}O^{-2}_2.$$

Высший оксид азота в реакциях с кислородом получить невозможно.

3) При окислении серы или серосодержащих соединений без катализатора образуется оксид серы (IV), в присутствии катализатора – оксид серы (VI):

$$S^{0} + O^{0}_{2} = S^{+4}O^{-2}_{2};$$

$$2ZnS^{-2} + 3O^{0}_{2} = 2ZnO^{-2} + 2S^{+4}O^{-2}_{2};$$

$$2S^{+4}O_{2} + O^{0}_{2} \xrightarrow{\kappa ama.nusamop} 2S^{+6}O^{-2}_{3}.$$

4) Ионы в растворе окисляются не до оксидов, а до ионов, содержащих элемент в большей степени окисления:

$$\begin{split} 4Fe^{+2}(OH)_2 + O_2 + 6H_2SO_4 &= 2Fe^{+3}{}_2(SO_4)_3 + 10H_2O; \\ 2Na_2S^{+4}O_3 + O_2 &= 2Na_2S^{+6}O_4. \end{split}$$

В недостатке кислорода окисление может происходить до продуктов с более низкими степенями окисления элементов, чем в случае избытка кислорода:

$$\begin{split} 4P^0 + 3O^0{}_2 &= 2P^{+3}{}_2O^{-2}{}_3; \\ 2C^{-4}H_4 + 3O^0{}_2 &= 2C^{+2}O^{-2} + 4H_2O^{-2}; \\ C^{-4}H_4 + 2O^0{}_2 &= C^0 + 2H_2O^{-2}. \end{split}$$

Другая аллотропная модификация, образуемая элементом кислородом — озон. Он гораздо активнее кислорода как окислитель. Озон реагирует со многими веществами в таких условиях, когда кислород остаётся инертным, и проводит более глубокое окисление. В большинстве реакций окисления озон теряет один атом кислорода, переходя в  $O_2$ , например:

$$\begin{split} 2Ag^0 + O^0{}_3 &= Ag^{+1}{}_2O^{-2} + O_2;\\ O^0{}_3 &+ 2KI^{-1} + H_2O = O_2 + I^0{}_2 + 2KO^{-2}H. \end{split}$$

С щелочными металлами озон образует озониды:

$$K^0 + O^0_3 = K^{+1}O^{-1/3}_3$$
.

#### 9. Ион водорода

Водород в степени окисления +1 (в воде, кислотах) может выступать в качестве окислителя, восстанавливаясь до молекулярного водорода, например:

$$Cr^{0} + 2H^{+1}Cl = Cr^{+2}Cl_{2} + H^{0}_{2};$$
  
 $2K^{0} + 2H^{+1}_{2}O = 2K^{+1}OH + H^{0}_{2}.$ 

#### 9.3.2. Типичные восстановители

Перечислим теперь типичные восстановители.

#### 1. Металлы и некоторые неметаллы

Типичными восстановителями являются металлы и такие не самые активные неметаллы как  $H_2$ , C, S, P, Si, B и т.  $\pi$ .  $\Pi$ . Например:

$$C^0 + 2S^0 = C^{+4}S^{-2}_2$$
.

В этой реакции углерод – восстановитель, а сера – окислитель, так как она является более типичным неметаллом.

Для нейтральных атомов металлов известен ряд активности (электрохимический ряд напряжений), справедливый для водных растворов:

#### Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H2) Cu Hg Ag Pt Au

В этом ряду активности металлы расположены по убыванию их восстановительной способности в водных растворах. Металлы до алюминия включительно – настолько сильные восстановители, что восстанавливают воду (магний – только при нагревании, алюминий – в амальгаме), например:

$$Ca^{0} + 2H^{+1}{}_{2}O = Ca^{+2}(OH)_{2} + H^{0}{}_{2}.$$

Металлы, расположенные левее водорода, восстанавливают ион H<sup>+</sup>, вытесняя водород из кислот (при условии образования растворимой соли), например:

$$Fe^{0} + 2H^{+1}Cl = Fe^{+2}Cl_{2} + H^{0}_{2}$$

Металлы, расположенные левее, благодаря большей восстановительной способности вытесняют металлы, расположенные правее, из растворов их солей:

$$Zn^0 + Ni^{+2}SO_4 = Zn^{+2}SO_4 + Ni^0.$$

Это справедливо для металлов правее алюминия, так как более активные металлы взаимодействуют прежде всего с водой.

#### 2. Ионы металлов в низких степенях окисления

Они проявляют свойства восстановителей, повышая свою степень окисления:

$$Sn^{+2}Cl_2+Cl^0_2=Sn^{+4}Cl^{-1}{}_4; \\ 5Fe^{+2}Cl_2+KMn^{+7}O_4+8HCl=5Fe^{+3}Cl_3+Mn^{+2}Cl_2+KCl+4H_2O.$$

# 3. Бескислородные кислоты и их соли

Эти соединения, в которых восстановителями выступают  $Cl^{-1}$ ,  $Br^{-1}$ ,  $I^{-1}$ ,  $S^{-2}$ , образуют при окислении, как правило, соответствующие простые вещества. Например:

$$\begin{split} Mn^{+4}O_2 + 4HCl^{-1}{}_{(\kappa)} &= Cl^0{}_2 + Mn^{+2}Cl_2 + 2H_2O;\\ S^{+4}O_2 + 2H_2S^{-2} &= 3S^0 + 2H_2O;\\ 6KBr^{-1} + K_2Cr^{+6}{}_2O_7 + 7H_2SO_4 &= 3Br^0{}_2 + 4K_2SO_4 + Cr^{+3}{}_2(SO_4)_3 + 7H_2O;\\ O^0{}_3 + 2KI^{-1} + H_2O &= O_2 + I^0{}_2 + 2KO^{-2}H. \end{split}$$

В ряду  $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$  с увеличением радиуса иона увеличивается его восстановительная способность. Так, фторид-ион не может восстановить ни одно химическое вещество. Его восстановительные свойства проявляются только при электролизе расплава фторида щелочного металла (т. е. под действием электрического тока) $^{81}$ :

<sup>81</sup> Это упрощённая схема, на самом деле электролизу подвергается гидрофторид КНF<sub>2</sub>. Начиная с 1886 г. и до сих пор это единственный способ промышленного получения фтора.

$$2K^{+1}F^{-1}_{(paciijab)} \xrightarrow{\mathfrak{I}_{nekmponus}} 2K^0 + F^0_2 \uparrow.$$

Благодаря низкой восстановительной способности  $F^-$  и  $Cl^-$  можно получать фтороводород и хлороводород взаимодействием фторидов и хлоридов с концентрированной серной кислотой:

$$NaCl + H_2SO_{4(K)} \xrightarrow{t} NaHSO_4 + HCl^{\uparrow}$$
.

Получить по аналогичной реакции НВг и НІ нельзя, т. к. бромид и иодид — более сильные восстановители и взаимодействуют с концентрированной серной кислотой как с окислителем:

$$\begin{split} 2NaBr^{-1} + 3H_2S^{+6}O_{4\;(\kappa)} &= 2NaHSO_4 + Br^0_2 + S^{+4}O_2 + 2H_2O;\\ 6NaI^{-1} + 7H_2S^{+6}O_{4\;(\kappa)} &= 6NaHSO_4 + 3I^0_2 + S^0 + 4H_2O;\\ 8NaI^{-1} + 9H_2S^{+6}O_{4\;(\kappa)} &= 8NaHSO_4 + 4I^0_2 + H_2S^{-2} + 4H_2O. \end{split}$$

Хлорид проявляет восстановительные свойства в реакциях с более сильными окислителями, чем серная кислота, такими как  $KMnO_4$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KClO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ . Например:

$$14HCl^{-1}_{(K)} + K_2Cr^{+6}_2O_{7(TB)} = 3Cl^0_2 + 2Cr^{+3}Cl_3 + 2KCl + 7H_2O.$$

В ряду халькогенидов  $O^{2-}$  –  $S^{2-}$  –  $Se^{2-}$  –  $Te^{2-}$  наблюдается аналогичная тенденция увеличения восстановительной способности. Однако халькогениды – более сильные восстановители, чем галогениды. Так, оксид-ион можно окислить не только электролизом, но и при взаимодействии фтора с водой:

$$2F_{2}^{0} + 2H_{2}O^{-2} = 4HF^{-1} + O_{2}^{0}$$

и при термическом разложении многих кислородсодержащих соединений, таких как  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KNO_3$ , HgO,  $Ag_2O$ ,  $H_2O_2$ . Например:

$$2KMn^{+7}O^{-2}_{4} \xrightarrow{t} K_{2}Mn^{+6}O_{4} + Mn^{+4}O_{2} + O^{0}_{2}$$

# 4. Гидрид-ион Н-

Всегда проявляет свойства восстановителя:

$$KH^{-1} + H^{+1}{}_{2}O = H^{0}{}_{2} + KOH.$$

#### 5. Иные соединения неметаллов в низких степенях окисления

В результате реакции неметалл приобретает более высокую степень окисления:

$$2N^{+2}O + O^{0}_{2} = 2N^{+4}O^{-2}_{2};$$
  
 $P^{+3}Cl_{3} + Cl^{0}_{2} = P^{+5}Cl^{-1}_{5}.$ 

#### 9.3.3. Окислительно-восстановительная двойственность

Существуют соединения, в которых атомы находятся в промежуточной степени окисления. Вступая в химическое взаимодействие с другими веществами, в зависимости от второго реагента они могут выступать как окислителями, так и восстановителями.

Рассмотрим наиболее типичные из них.

#### 1. Галогены Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>

Все галогены, кроме фтора, при взаимодействии с водой и растворами щелочей проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Например:

$$Cl^{0}_{2} + 2KOH = KCl^{-1} + KCl^{+1}O + H_{2}O.$$

В данном случае молекула хлора является как окислителем, так и восстановителем.

Еще один пример: иод может выступать восстановителем в реакциях с более типичными неметаллами и окислителем – с менее типичными:

$$I^{0}_{2} + 3CI^{0}_{2} = 2I^{+3}CI^{-1}_{3};$$
  
 $I^{0}_{2} + H^{0}_{2} = 2H^{+1}I^{-1}.$ 

# 2. Пероксид водорода Н2О2

Атом кислорода в молекуле пероксида водорода имеет промежуточную степень окисления -1. Поэтому в реакциях с типичными окислителями он выступает восстановителем, а с типичными восстановителями — окислителем:

$$\begin{split} 5H_2O^{-1}{}_2 + 2KMn^{+7}O_4 + 3H_2SO_4 &= Mn^{+2}SO_4 + 5O^0{}_2 + K_2SO_4 + 8H_2O; \\ H_2O^{-1}{}_2 + 2KI^{-1} &= I^0{}_2 + 2KO^{-2}H. \end{split}$$

Разложение пероксида водорода – диспропорционирование:

$$H_2O^{-1}_2 \xrightarrow{\kappa a manus a mop} O^0_2 + H_2O^{-2}.$$

#### 3. Азотистая кислота НЮО2 и ее соли

Атом азота в нитрит-ионе  $NO_2^-$  имеет степень окисления +3, поэтому может проявлять окислительно-восстановительную двойственность:

$$3HN^{+3}O_2 + KCl^{+5}O_3 = 3HN^{+5}O_3 + KCl^{-1};$$
  
 $2HN^{+3}O_2 + 2HI^{-1} = 2N^{+2}O + I^0_2 + 2H_2O.$ 

В первой реакции азотистая кислота взаимодействует с окислителем, а сама является восстановителем, во второй реакции – наоборот.

Реакции с нитритами можно проводить в расплавах:

$$KN^{+3}O_2 + 2KMn^{+7}O_4 + 2KOH \xrightarrow{t} KN^{+5}O_3 + 2K_2Mn^{+6}O_4 + H_2O;$$
  
 $2KN^{+3}O_2 + 2NaI = 2N^{+2}O + I^0_2 + 2NaOH.$ 

Окислительно-восстановительной двойственностью обладают и многие другие вещества:

$$2S^{+4}O_2 + O^0_2 \xrightarrow{\kappa ama.nusamop} 2S^{+6}O^{-2}_3;$$
  
 $S^{+4}O_2 + 2H_2S^{-2} = 3S^0 + 2H_2O.$ 

В первой реакции сернистый газ – восстановитель, а во второй – окислитель.

$$3H^{0}_{2} + N^{0}_{2} \longrightarrow 2N^{-3}H^{+1}_{3}$$
 (t, p, катализатор);  $2Na^{0} + H^{0}_{2} = 2Na^{+1}H^{-1}_{3}$ .

Здесь водород в первой реакции выступает восстановителем, во второй – окислителем.

Ит. д.

# После изучения § 9.3 вы должны

- знать, чем отличаются окисление и восстановление, окислитель и восстановитель;
- уметь характеризовать окислительно-восстановительные свойства простого вещества на основании положения элемента в периодической системе;
- уметь предсказывать окислительно-восстановительные свойства сложного вещества на основании степеней окисления и природы элементов, входящих в его состав;
- знать наиболее распространенные окислители и восстановители;
- уметь предсказывать продукты восстановления наиболее важных окислителей (перманганата калия, дихромата калия, концентрированной серной кислоты, азотной кислоты) в зависимости от условий реакции.

# Задачи с разбором

1. С какими простыми веществами сера вступает в реакции как окислитель, а с какими – как восстановитель? Приведите по два примера уравнений реакций.

Н							He
Li	Ве	В	С	N	0	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	Р	S	CI	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Те	1	Xe
Cs	Ва	TI	Pb	Bi	Ро	At	Rn
Fr	Ra						

Рассмотрим положение серы в периодической таблице. На рисунке все элементы, являющиеся металлами и менее типичными неметаллами, чем сера, находятся в более светлых клетках, а все более типичные неметаллы — в более тёмных. С первыми сера теоретически может реагировать как окислитель, а с последними — как восстановитель:

$$\begin{array}{lll} S^0 + 2Na^0 = Na^{+1}{}_2S^{-2} & \text{(окислитель);} \\ 2S^0 + C^0 = C^{+4}S^{-2}{}_2 & \text{(окислитель);} \\ S^0 + O^0{}_2 = S^{+4}O^{-2}{}_2 & \text{(восстановитель);} \\ S^0 + 3F^0{}_2 = S^{+6}F^{-1}{}_6 & \text{(восстановитель).} \end{array}$$

Обратите внимание: теоретическая возможность серы выступать окислителем или восстановителем еще не означает, что сера действительно будет взаимодействовать с тем или иным веществом. Так, сера и азот, сера и иод не реагируют между собой напрямую.

2. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства сернистого газа.

Степень окисления серы в  $SO_2$  равна +4. Это не высшая степень окисления, но и не низшая. Значит, сернистый газ за счет  $S^{+4}$  может выступать как окислителем, так и восстановителем.

Окислительные свойства:

$$S^{+4}O_2 + 2H_2S^{-2} = 3S^0 + 2H_2O$$
.

Восстановительные свойства:

$$5S^{+4}O_2 + 2KMn^{+7}O_4 + 2H_2O = 2Mn^{+2}S^{+6}O_4 + K_2S^{+6}O_4 + 2H_2S^{+6}O_4.$$

3. Процесс окисления или восстановления описывается схемой

$$H_2O_2 \rightarrow O_2$$
?

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо понять, повышаются в этом процессе степени окисления атомов или понижаются. Найдем степени окисления:

$$H^{+1}{}_{2}O^{-1}{}_{2} \rightarrow O^{0}{}_{2}.$$

Видно, что степень окисления кислорода увеличилась. Значит, этот процесс – окисление. Полностью его можно записать так:

$$H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+$$
.

Ответ: Процесс окисления.

4. Найдите окислитель и восстановитель в реакции, схема которой:

$$Ca + P \rightarrow Ca_3P_2$$

Кальций увеличивает степень окисления от 0 до +2. Значит, он окисляется и является восстановителем. Фосфор понижает степень окисления от 0 до -3. Значит, он восстанавливается и является окислителем.

Ответ: Са – восстановитель, Р – окислитель.

## Задачи для самостоятельного решения

- **1.** С какими простыми веществами бром может вступать в реакции как окислитель, а с какими как восстановитель? А) фосфор; Б) углерод; В) азот;  $\Gamma$ ) кремний; Д) бром.
  - 2. В водных растворах сульфид натрия:
  - 1) проявляет только окислительные свойства;
  - 2) проявляет только восстановительные свойства;
  - 3) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства;
  - 4) не проявляет окислительно-восстановительных свойств.

Выберите правильный ответ.

- **3.** Найдите схемы, описывающие процессы окисления и восстановления: 1)  $CO_3^{2-} \rightarrow CO_2$ ; 2)  $Al_3C_4 \rightarrow CH_4$ ; 3)  $CO_2 \rightarrow CO$ ; 4)  $CH_4 \rightarrow CO_2$ .
- **4.** Что является восстановителем в реакции цинка с концентрированной азотной кислотой: 1)  $Zn^{2+}$ ; 2)  $NO_3^-$ ; 3)  $H^+$ ; 4)  $Zn^0$ ?
- **5.** Что является окислителем в реакции оксида вольфрама (VI) с водородом: 1)  $W^{+6}$ ; 2)  $H^0$ ; 3)  $O^{-2}$ ; 4)  $W^0$ ?
  - 6. Найдите окислитель и восстановитель в реакциях:

- **7.** Может ли H<sub>2</sub> быть окислителем? А восстановителем? Аргументируйте свое мнение, приведите примеры возможных реакций.
- **8.** Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства: А) оксида углерода (II); Б) оксида углерода (IV); В) сероводорода.
- **9\*.** Может ли NH<sub>3</sub> быть окислителем? А восстановителем? Аргументируйте свое мнение, приведите примеры возможных реакций.
- **10**\*. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства: А) бромоводородной кислоты; Б) серной кислоты; В) хлорида железа (II).

 $11^*$ . С какими простыми веществами бром действительно вступает в реакции как окислитель, а с какими — как восстановитель? А) фосфор; Б) углерод; В) азот; Г) кремний; Д) бром.

# 9.4. Расстановка коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций

Существуют минимум 2 способа расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса.

# 9.4.1. Метод электронного баланса

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух процессов — окисления и восстановления. Смысл электронного баланса — закон сохранения электрического заряда: сколько электронов отдает восстановитель, столько должен принять окислитель.

Рассмотрим применение этого метода на конкретных примерах.

*Пример 1*. Составим уравнение взаимодействия магния с фосфором при нагревании:

$$Mg + P \xrightarrow{t} \dots$$

Атом магния имеет на внешнем уровне два электрона. Отдавая их атому фосфора (процесс окисления), он переходит в  $Mg^{+2}$ , что записывается схемой:

$$Mg^0 - 2e = Mg^{+2}.$$

Атому фосфора для завершения энергетического уровня до восьми электронов не хватает трёх. Принимая недостающие электроны (процесс восстановления), атом фосфора превращается в  $P^{-3}$ , что отражается схемой:

$$P^0 + 3e = P^{-3}$$
.

В реакции должно приниматься и отдаваться одинаковое число электронов. У 2 и 3 наименьшее общее кратное – 6. Умножим первое уравнение на 3, а второе на 2. Теперь в реакции и принимается, и отдается по 6 электронов. Схема перехода электронов записывается следующим образом:

$$Mg^0 - 2e = Mg^{+2}$$
  $| \cdot 3$  окисление  $P^0 + 3e = P^{-3}$   $| \cdot 2$  восстановление

Суммируем окисление и восстановление:

$$3Mg^0 + 2P^0 = 3Mg^{+2} + 2P^{-3}$$
.

В «молекулярной» форме уравнение имеет вид:

$$3Mg + 2P \xrightarrow{t} Mg_3P_2$$
.

*Пример 2*. Составим уравнение реакции обжига сульфида железа (II) кислородом:

$$FeS + O_2 \xrightarrow{t} \dots$$

Кислород — окислитель. Каждому атому кислорода не хватает для завершения энергетического уровня двух электронов, которые он и будет принимать, превращаясь в  $O^{-2}$  (процесс восстановления):

$$O^0 + 2e = O^{-2}$$
.

Однако при подсчете электронного баланса предпочтительна другая запись — с использованием молекулярного кислорода:

$$O_2^0 + 4e = 2O^{-2}$$
.

Это связано с тем, что во взаимодействии принимает участие молекула в целом, а не один из атомов. Мы рекомендуем пользоваться именно такой формой записи, чтобы избежать появления дробных коэффициентов.

В сульфиде железа оба элемента проявляют восстановительные свойства. Железо окисляется кислородом до степени окисления +3, сера без катализатора – до +4:

$$Fe^{+2} - e = Fe^{+3};$$
  
 $S^{-2} - 6e = S^{+4}.$ 

Процесс окисления должен быть один, поэтому надо суммировать эти реакции. Заметим, что количества атомов железа и серы жестко связаны, так как они входят в состав одного и того же вещества. В сульфиде железа один атом железа и одни атом серы. Поэтому мы суммируем одну реакцию окисления железа и одну реакцию окисления серы. Получаем:

$$FeS - 7e = Fe^{+3} + S^{+4}$$
.

Таким образом, при восстановлении принимаются 4 электрона, а при окислении отдаются 7 электронов. Но число переданных электронов должно быть одинаковым. Наименьшее общее кратное у 4 и 7-28. Умножим уравнение процесса восстановления на 7, а процесса окисления — на 4:

$${
m FeS} - 7{
m e} = {
m Fe}^{+3} + {
m S}^{+4}$$
 | ·4 окисление  ${
m O^0}_2 + 4{
m e} = 2{
m O}^{-2}$  | ·7 восстановление

Суммируем уравнения окисления и восстановления:

$$4FeS + 7O^{0}_{2} = 4Fe^{+3} + 4S^{+4} + 14O^{-2}.$$

В результате реакции образуются оксид железа (III) и оксид серы (IV). Расставляем коэффициенты, учитывая, что в состав  $Fe_2O_3$  входят два атома железа. Кроме того, поскольку атомы кислорода в

правой части уравнения распределены между двумя веществами, то начинаем расставлять коэффициенты не с кислорода, а с других атомов: железа и серы. Затем ставим коэффициент перед молекулой кислорода. И, наконец, можем проверить себя, сосчитав число атомов кислорода справа от равенства и убедившись, что оно равно 14.

Итоговое уравнение в «молекулярной» форме:

$$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$$

Если реакция сложная, то имеет смысл придерживаться определенной последовательности в ходе уравнивания. Разберем сначала этапы уравнивания на почти знакомом примере.

Пример 3. Составим уравнение реакции обжига пирита:

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$
.

этап	выполнение		
1. Найдём элементы, у которых меняется степень окисления.	Fe (окисляется, восстановитель), S (окисляется, восстановитель) и О (восстанавливается, окислитель). Отметим, что в этой реакции два восстановителя.		
2. Запишем процессы окисления и восстановления.	В окислении участвуют разные атомы: $Fe^{+2} - e = Fe^{+3}$ и $(S_2)^{-2} - 10e = 2S^{+4}.$ Можно было бы записать вторую реакцию как $(*) S^{-1} - 5e = S^{+4},$ но количества атомов железа и серы жестко связаны: на 1 атом железа приходится 2 атома серы. Процесс окисления должен быть один, поэтому просуммируем обе реакции: $FeS_2 - 11e = Fe^{+3} + 2S^{+4}.$ Если бы мы записали вторую реакцию в виде (*), то суммировать следовало бы одну первую реакцию с двумя вторыми реакциями. В итоге процесс окисления получается таким же. Восстановление: $O_2 + 4e = 2O^{-2}.$		

3. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов. Для этого умножим записанные уравнения на подобранные числа.	$FeS_2 - 11e = Fe^{+3} + 2S^{+4} $   .4 $O_2 + 4e = 2O^{-2}$   .11
4. Суммируем окисление и восстановление.	$4FeS_2 + 11O_2 = 4Fe^{+3} + 8S^{+4} + 22O^{-2}.$
5. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении.	$4 {\rm FeS_2} + 11 {\rm O_2} \rightarrow 2 {\rm Fe_2 O_3} + 8 {\rm SO_2}.$ Поскольку атомы кислорода в правой части уравнения распределены между двумя веществами, то начинаем расставлять коэффициенты с других атомов: железа и серы. Затем ставим коэффициент 11 перед молекулой кислорода. И, наконец, можем проверить себя, сосчитав число атомов кислорода справа от равенства и убедившись, что оно равно 22.

А теперь разберем более сложный пример.

Пример 4. Составим уравнение реакции:

$$Al + HNO_3 \rightarrow N_2 + Al(NO_3)_3 + H_2O.$$

этап	выполнение		
1. Найдём элементы, у которых меняется степень окисления.	Al (окисляется, восстановитель) и N (восстанавливается, окислитель).		
2. Запишем процессы окисления и восстановления.	$AI^0-3e=AI^{+3};$ $2N^{+5}+10e=N_2{}^0.$ Почему мы записали процесс восстановления для $2N^{+5}, \text{ а не для }N^{+5}?$ Потому что число атомов азота в образующейся молекуле азота равно 2, хотя можно записать этот процесс и как $(*)\ N^{+5}+5e=N^0.$		
3. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.	$A1^{0} - 3e = A1^{+3}$   $\cdot 10$ $2N^{+5} + 10e = N_{2}^{0}$   $\cdot 3$		

4. Суммируем окисление и восстановление.	$10AI^0 + 6N^{+5} = 10AI^{+3} + 3N_2^0.$
5. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении (подчеркнём эти вещества).	$10Al + HNO_3 \rightarrow 3N_2 + 10Al(NO_3)_3 + H_2O$ . Почему мы не поставили перед HNO <sub>3</sub> коэффициент 6? Потому что $6N^{+5}$ идет на восстановление, но из уравнения реакции видно, что должны остаться еще $30N^{+5}$ для связывания $Al^{+3}$ в нитрат алюминия.
6. Расставим остав- шиеся коэффициен- ты.	Общее число исходных атомов $N^{+5}$ должно составлять $30+6=36$ (см. предыдущий пункт). Коэффициент перед молекулой воды находим, уравнивая число атомов водорода слева и справа от равенства. $10Al+36HNO_3=3N_2+10Al(NO_3)_3+18H_2O.$

#### 9.4.2. Метод электронно-ионного баланса

Если реакции проводят в растворах или расплавах, то, согласно теории электролитической диссоциации, сильные электролиты представлены в этих условиях катионами и анионами:

$$\begin{aligned} NaNO_2 &\rightarrow Na^+ + NO_2^-; \\ K_2CrO_4 &\rightarrow 2K^+ + CrO_4^{2-}. \end{aligned}$$

Сущность метода электронно-ионного баланса несколько отличается от сущности электронного баланса. Процессы окисления и восстановления записываются с участием не отдельных атомов ( $N^{+3}$ ,  $Cr^{+6}$ ), а реально существующих частиц ( $NO_2^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ). Этими частицами являются для сильных электролитов — ионы, для слабых электролитов — молекулы, для малорастворимых веществ используется «молекулярная» форма записи. В случае необходимости в кислой среде могут использоваться  $H_2O$  и ионы  $H^+$ , в щелочной —  $H_2O$  и ионы  $OH^-$ .

Метод не требует точного расчета степеней окисления. Число электронов, переданных при окислении и восстановлении, подсчитывается исходя из зарядов частиц слева и справа, а не из степеней окисления.

Продемонстрируем расстановку коэффициентов в уравнении реакции методом электронно-ионного баланса в кислой среде:

Пример 1. Составим уравнение реакции:

$$Al + HNO_3 \rightarrow N_2 + Al(NO_3)_3 + ...$$

Мы уже применяли к этой реакции метод электронного баланса, и отличие метода электронно-ионного баланса на этом примере окажется наглядным.

этап	выполнение	
1. Найдём элементы, у которых меняется степень окисления.	Al (окисляется, восстановитель) и N (восстанавливается, окислитель).	
2. В виде каких реальных частиц находятся эти элементы слева и справа?	$Al \rightarrow Al^{3+};$ $NO_3^- \rightarrow N_2.$	
3. Запишем процесс окисления.	$Al-3e=Al^{3+}.$ На первый взгляд, этот процесс не отличается от записанного в методе электронного баланса. Однако обратите внимание, что справа стоит не атом алюминия в степени окисления $+3$ $Al^{+3}$ , а трехзарядный ион алюминия $Al^{3+}$ .	
4. Запишем процесс восстановления. Для этого вначале необходимо соблюсти материальный баланс (равенство количеств атомов слева и справа), а затем найти число передающихся электронов.	Уравняем число атомов N слева и справа: $2NO_3^- \to N_2.$ Теперь справа мы должны добавить 6 атомов О. В водном растворе они находятся в составе молекул воды. $2NO_3^- \to N_2 + 6H_2O.$ Теперь слева необходимо добавить 12 атомов Н. В кислом водном растворе они находятся в виде ионов $H^+$ . $2NO_3^- + 12H^+ \to N_2 + 6H_2O.$ Материальный баланс соблюдён. Подсчитаем заряды: слева $+10$ , справа $0$ . Значит, нужно прибавить $10$ электронов. $2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O.$	
5. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.	У 3 и 10 наименьшее общее кратное — 30. Умножим 1-е уравнение на 10, а 2-е на 3, и получим, что отдается 30 электронов и принимается столько же. $Al-3e=Al^{3+} &  \cdot 10$ $2NO_3^-+12H^++10e=N_2+6H_2O &  \cdot 3$	
6. Суммируем окисление и восстановление.	$10A1 + 6NO_{3}^{-} + 36H^{+} = 10A1^{3+} + 3N_{2} + 18H_{2}O.$	
7. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении.	$10 {\rm Al} + 36 {\rm HNO_3} = 3 {\rm N_2} + 10 {\rm Al} ({\rm NO_3})_3 + 18 {\rm H_2O}.$ Почему перед HNO <sub>3</sub> поставили не 6 (коэффициент от нитрат-иона), а 36 (коэффициент от иона водорода)? Потому что ионы H $^+$ расходуются только на окислительно-восстановительную реакцию, а нитрат-ионы – и на OBP, и на связывание ионов алюминия.	

Обратите внимание, что при таком способе уравнивания мы сразу получили коэффициенты перед водой и кислотой, без дополнительных расчетов.

Расстановка коэффициентов для реакции в щелочной среде несколько сложнее.

Пример 2. Составим уравнение реакции:

$$K[Cr(OH)_4] + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + ...$$

этап	выполнение		
1. Найдём элементы, у которых меняется степень окисления.	Ст (окисляется, восстановитель) и Вг (восстанавливается, окислитель).		
2. В виде каких реальных частиц находятся эти элементы слева и справа?	$[Cr(OH)_4]^-  o CrO_4^{2-};$ $Br_2  o ?$ Поскольку тетрагидроксохромат (III)-ион окисляется, то бром будет восстанавливаться. Единственный возможный продукт при этом — бромид-ион. $Br_2  o Br^$		
3. Запишем процесс окисления.	Число атомов $Cr$ и $O$ слева и справа одинаково. Уравняем количество атомов $H$ . $[Cr(OH)_4]^- \to CrO_4^{2-} + 4H^+ \ (?)$ Материальный баланс соблюден, но мы допустили химическую ошибку: в щелочном растворе мы не имеем права пользоваться ионами $H^+$ . Пойдем на небольшую хитрость. Мы знаем, что вода в очень небольшой степени диссоциирует: $H_2O \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \  \ $		
4. Запишем процесс восстановления.	$Br_2 - 2e = 2Br^$		

5. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.	У 3 и 2 наименьшее общее кратное — 6. Умножим 1-е уравнение на 3, а 2-е на 2, и получим, что отдаётся 6 электронов и принимается столько же. $Br_2 - 2e = 2Br^- \qquad   \cdot 3 \\ [Cr(OH)_4]^- + 4OH^ 3e = CrO_4^{2-} + 4H_2O    \cdot 2$
6. Суммируем окисление и восстановление.	$3Br_2 + 2[Cr(OH)_4]^- + 8OH^- = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 6Br^$
7. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами.	$2K[Cr(OH)_4] + 3Br_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O.$

Уравняем реакцию с участием органического вещества в слабощелочной среде.

Пример 3.  $C_2H_4 + KMnO_4 \rightarrow C_2H_4(OH)_2 + MnO_2$ .

этап	выполнение				
1. Найдём элементы, у которых меняется степень окисления.	С (окисляется, восстановитель) и Mn (восстанавливается, окислитель).				
2. В виде каких реальных частиц находятся эти элементы слева и справа?	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4(OH)_2$ или $C_2H_6O_2$ ; $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$ . При составлении электронно-ионного баланса реакций с участием органических веществ удобнее пользоваться их брутто-формулами.				
3. Запишем процесс окисления.	Число атомов C слева и справа одинаково. Уравняем число атомов O слева и справа. $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow C_2H_6O_2$ . Уравняем число атомов H слева и справа. $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow C_2H_6O_2 + 2H^+$ (?). Перейдём к щелочной среде. $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow C_2H_6O_2 + 2H_2O - 2OH^-$ ; $C_2H_4 + 2OH^- \rightarrow C_2H_6O_2$ . Уравняем число зарядов с помощью электронов. $C_2H_4 + 2OH^ 2e = C_2H_6O_2$ .				
4. Запишем процесс восстановления.	- Число атомов Мn слева и справа одинаково. Уравняем число атомов О. $MnO_4^- \to MnO_2 + 2H_2O.$				

	Уравняем число атомов Н.			
	$MnO_4^- + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \ (?)$			
	Перейдём к щелочной среде.			
	$MnO_4^- + 4H_2O - 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O;$ $MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^$			
	Уравняем число зарядов с помощью электронов. $MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^$			
5. Сделаем так, чтобы принималось и отдавалось одинаковое число электронов.	$C_2H_4 + 2OH^ 2e = C_2H_6O_2$   ·3 $MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$   ·2			
6. Суммируем окисление и восстановление.	$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 + 6OH^- =$ $= 2MnO_2 + 8OH^- + 3C_2H_6O_2.$ Учтем расход и образование OH $^-$ . $2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 = 2MnO_2 + 2OH^- +$ $3C_2H_6O_2.$			
7. Поставим полученные коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении.	$2KMnO_4 + 4H_2O + 3C_2H_4 = 2MnO_2 + 2KOH + + 3C_2H_6O_2.$			

Примечательно, что мы ничего не знали о том, что вода в данном процессе будет реагентом, а в продуктах обнаружится КОН. Их участие стало очевидным лишь в ходе составления баланса.

Таким образом, мы можем сформулировать **преимущества метода** электронно-ионного баланса:

- 1) Можно составлять уравнения реакций, даже если не все их участники известны: недостающие вещества определяются балансом.
- 2) Нет необходимости определять степени окисления веществ, что особенно важно для реакций с участием сложных органических веществ.
- 3) Маленький секрет: процессы окисления и восстановления, составляемые при использовании этого метода, содержатся в справочниках окислительновосстановительных потенциалов. Таким образом, их можно не составлять самостоятельно, а брать из справочника.

#### Недостатки метода электронно-ионного баланса:

- 1) Метод применим только к окислительно-восстановительным реакциям, протекающим в водных растворах или расплавах.
  - 2) Составление реакций в щелочной среде довольно трудоёмко.

# После изучения § 9.4 вы должны

- понимать, в чем суть метода электронного баланса;
- знать область применения, преимущества и недостатки методов электронного и электронно-ионного баланса;
- применять методы электронного и электронно-ионного баланса для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций;
- делать сознательный выбор между электронным и электронноионным балансом в зависимости от условий реакции.

## Задачи для самостоятельного решения

1. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса:

A) 
$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2$$
;  
B)  $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$ ;  
B)  $Cs + H_2O \rightarrow CsOH + H_2$ ;  
 $\Gamma$ )  $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$ ;  
 $II$ )  $FeCl_3 + KI \rightarrow FeCl_2 + I_2 + KCl$ ;  
E)  $Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \rightarrow P + CaSiO_3 + CO$ .

2. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса;

A) 
$$Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$
;  
Б)  $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$ ;  
B)  $Fe + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO_2 + H_2O$ ;  
 $\Gamma$ )  $C + HNO_3 \rightarrow CO_2 + NO_2 + H_2O$ ;  
 $\Pi$ )  $M_2S + KMnO_4 + H_2O \rightarrow S + MnO_2 + NaOH + KOH$ ;  
E)  $HCl + KMnO_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$ ;  
 $M$ )  $M_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ ;  
3)  $M_2S + KMnO_4 + M_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ .

- **3\*.** Составьте уравнения реакций из задания №2 методом электронно-ионного баланса.
- **4\*.** К каким из реакций в №1 можно применить метод электронноионного баланса? Сделайте это.
- **5\*.** Закончите уравнения реакций методом электронно-ионного баланса:

A) 
$$SnSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + ...$$
  
B)  $S + KOH \rightarrow K_2S + K_2SO_3 + ...$   
B)  $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + ...$ 

$$\Gamma$$
) NaI + KMnO<sub>4</sub> + KOH  $\rightarrow$  I<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> + ...  
Д) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> + KMnO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH + ...

**6**\*. Закончите уравнение реакции и поставьте коэффициенты:

a) 
$$FeCl_2 + KClO_3 + HCl = ...$$

б) 
$$MnO_2 + KI + H_2SO_4 = ...$$

 $7^*$ . Определите продукты и напишите уравнения реакций:

a) 
$$PBr_3 + Cl_2 + H_2O = ...$$

6) 
$$H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = ...$$

# Электрохимия

Электрохимия изучает окислительно-восстановительные процессы, которые могут служить источником электрической энергии, и окислительно-восстановительные процессы, протекающие при воздействии электрической энергии.

#### 10.1. Гальванический элемент

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления были разделены, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникнет направленное движение электронов — электрический ток. При этом энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых это происходит, называются химическими источниками тока, или гальваническими элементами.

**Гальванический элемент** — устройство, в котором осуществляется превращение энергии химической окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию.

Рассмотрим реакцию, протекающую при погружении цинковой пластинки в раствор сульфата меди (рис. 66):

$$\begin{split} Zn^0 + Cu^{+2}SO_4 &= Zn^{+2}SO_4 + Cu^0; \\ Zn^0 + Cu^{+2} &= Zn^{+2} + Cu^0. \end{split}$$

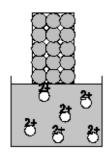
Запишем уравнения полуреакций:

$$Zn^0 - 2e = Zn^{+2} \hspace{1cm} | \hspace{1mm} 1$$
 окисление  $Cu^{+2} + 2e = Cu^0 \hspace{1mm} | \hspace{1mm} 1$  восстановление.

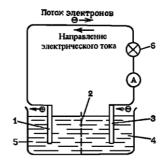
Обе полуреакции протекают в месте контакта цинка с раствором сульфата меди. Но условия опыта можно изменить и провести полуреакции окисления и восстановления раздельно, воспользовавшись для этого гальваническим элементом.

Из рис. 67 видно, что в элементе Якоби-Даниэля цинковая пластинка погружена в раствор ZnSO<sub>4</sub>, а медная – в раствор CuSO<sub>4</sub>. Обе пластины соединены проводником, а сосуд разделен пористой перегородкой (диафрагмой). В другой конструкции элемента отдельные сосуды с растворами сульфата цинка и сульфата меди соединяются не через

диафрагму, а через солевой мостик (трубку с раствором соли). Через диафрагму или солевой мостик осуществляется движение ионов из одного раствора в другой. Первая полуреакция — окисление цинка — происходит в одном (левом) полуэлементе, другая полуреакция (восстановление ионов меди) — в другом (правом) полуэлементе.



**Рис. 66.** Цинковая пластинка в растворе сульфата меди



**Рис. 67.** Принципиальная схема гальванического элемента Якоби — Даниэля: 1 — цинковая пластина, 2 — диафрагма, 3 — медная пластина, 4 — раствор CuSO<sub>4</sub>, 5 — раствор ZnSO<sub>4</sub>, 6 — лампа накаливания

В каждом гальваническом элементе есть два электрода<sup>82</sup>, 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).

Электроды – это металлические или графитовые объекты (обычно стержни или пластины), на которых происходит окисление или восстановление.

Катод – электрод, на котором происходит восстановление.

Анод – электрод, на котором происходит окисление.

Электрод с избытком электронов называют **отрицательным полюсом** гальванического элемента, а электрод с недостатком электронов — **положительным полюсом** (в элементе Якоби-Даниэля это соответственно цинковый и медный электроды). Отрицательным полюсом гальванического элемента является более активный металл, на котором имеется избыток электронов. Следовательно, анод в гальваническом элементе заряжен отрицательно. Положительным полюсом является менее активный металл, на котором имеется недостаток электронов. Следовательно, катод заряжен положительно.

 $<sup>^{82}</sup>$  В общем случае две окислительно-восстановительных пары.

Электроны по внешнему участку цепи (по металлическому проводнику) переходят от отрицательного полюса гальванического элемента к положительному (от анода к катоду).

Значение гальванических элементов для получения электрического тока трудно переоценить. Батареи и аккумуляторы используются в транспортных средствах, в компьютерах, часах, осветительных приборах и везде, где нет доступа к электрической сети.

В технике распространен **свинцовый аккумулятор** напряжением 12 В. Он состоит из 6 элементов, каждый из которых дает напряжение 2 В. Анод каждого элемента выполнен из свинца, катод —  $PbO_2$ , оба электрода погружены в электролит — раствор серной кислоты с массовой долей 35-40~%.

Процессы, протекающие при работе аккумулятора:

Анод:  $Pb + HSO_4^- - 2e = PbSO_4 + H^+$ Катод:  $PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$  $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$ .

Во время работы аккумулятора расходуется серная кислота, изменяется её концентрация и, следовательно, плотность раствора. Поэтому удобно контролировать степень зарядки аккумулятора по плотности электролита.

Реакция свинца с диоксидом свинца обратима. При перезарядке от внешнего источника энергии (автомобильного генератора или зарядного устройства) эта реакция идет в обратную сторону.

Никель-кадмиевый аккумулятор используется в различных бытовых устройствах и в компьютерах (ноутбуках). Активные массы электродов находятся в плоских коробочках с отверстиями. Активная масса катода — гидратированный оксид никеля NiOOH с добавлением графита для увеличения электропроводности, активная масса анода — смесь губчатого кадмия с порошком железа. Электролитом является раствор КОН. Напряжение одного элемента — около 1,5 В.

При работе протекают процессы:

Анод:  $Cd + 2OH^- - 2e = Cd(OH)_2$ Катод:  $NiOOH + H_2O + e = Ni(OH)_2 + OH^ Cd + 2NiOOH + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2.$ 

**Сухой элемент**, или **элемент Лекланше** — это обычная солевая батарейка напряжением 1,5 B, ранее широко использовавшаяся в быту (в фонариках, радиоприемниках, детских игрушках, будильниках и т. п.).

Элемент называется сухим, так как он не содержит раствора в обычном понимании этого слова. Анод – цинковая оболочка батарейки, контактирующая с влажной пастой из MnO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl и угля. В пасту погружен инертный катод – графитовый стержень. В другом варианте катодом является MnO<sub>2</sub>.

Анод:  $Zn + 4NH4^+ - 2e = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+$ Катод:  $MnO_2 + H^+ + e = MnOOH$  Эти батарейки нельзя перезаряжать.

В настоящее время популярны литий-ионные аккумуляторы. Переносчиком заряда в них является ион лития. Во время зарядки ионы лития выходят из матрицы кобальтита лития и встраиваются в кристаллическую решетку графита, при работе аккумулятора протекает обратный процесс:

Анод: 
$$\text{Li}_x C - xe = C + x \text{Li}^+$$
   
  $\text{Катод:}$   $\text{Li}_{1-x} \text{CoO}_2 + x \text{Li}^+ + xe = \text{LiCoO}_2$    
  $\text{Li}_x C + \text{Li}_{1-x} \text{CoO}_2 = C + \text{LiCoO}_2.$ 

Литий-ионные аккумуляторы используются в большинстве мобильных устройств. Они компактны, выдерживают много циклов заряда-разряда без снижения ёмкости.

Постоянно ведётся поиск новых аккумуляторов и батарей и улучшение их характеристик.

## 10.2. Электродный потенциал

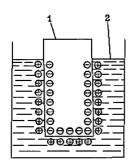


Рис. 68. Двойной электрический слой на границе металл — водный раствор его соли: 1 — металлическая пластина, 2 — раствор

При погружении пластинок металла в водный раствор на их поверхности происходит взаимодействие атомов металла с диполями воды. В итоге на поверхности пластинки атомы металла, находящиеся в узлах кристаллической решётки, гидратируются и переходят («вытягиваются») в раствор в виде положительно заряженных ионов, оставляя в металле избыточные электроны:

$$M + mH_2O \rightarrow M^{n+} \cdot mH_2O + ne$$
.

Металл при этом приобретает отрицательный заряд, а раствор в приповерхностной области – положительный (рис. 68). По мере увеличения концен-

трации катионов  $M^{n+}$  в растворе у поверхности металла, их выход из металла уменьшается, а вероятность обратного процесса увеличивается. Когда скорость прямого процесса сравняется со скоростью обратного, то устанавливается подвижное (динамическое) равновесие:

$$M + mH_2O \implies M^{n+} \cdot mH_2O + ne$$
.

Этот равновесный процесс можно записать условно и без гидратной воды:

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne$$
.

Склонность металлов к окислению зависит от химической природы металла. Так, для цинка она значительно выше, чем для меди. При одинаковых условиях с цинковой пластины в раствор перейдет большее число ионов, чем с медной, следовательно, на цинковой пластине останется больше электронов.

Благодаря электростатическому притяжению между катионами и электронами катионы удерживаются вблизи поверхности металла. На границе металл-раствор создается двойной электрический слой (см. рис. 54) и появляется разность электрических потенциалов.

Разность электрических потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли, называется электродным потенциалом.

Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить. Однако можно измерить разность потенциалов между двумя различными электродами, приняв один из них за электрод сравнения.

В качестве электрода сравнения можно использовать любой электрод. Традиционно принято приводить значения электродных потенциалов по отношению к стандартному водородному электроду ( $H^+/H_2$  ( $_{\rm r}$ ), предложенному Нернстом<sup>83</sup>.

Стандартный водородный электрод (рис. 69) представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем пористой платины (платиновой черни) и погруженную в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 М, через который пропускают чистый водород под давлением 1 атм (101,325 кПа) при  $25^{\circ}$ С (298 К).

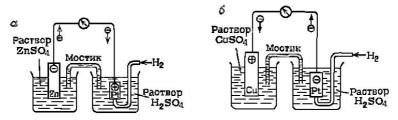
Водород хорошо растворяется в платине. На границе платина – серная кислота устанавливается равновесие:

$$\frac{1}{2}$$
 H<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  H<sup>+</sup> + e.

Платина не принимает участия в окислении или восстановлении. Она лишь подводит ток к водороду.

<sup>83</sup> Герман Вальтер Нернст (25.06.1864 — 18.11.1941) — немецкий физико-химик, один из основателей физической химии. В 1888 г. он опубликовал осмотическую теорию гальванического элемента. В 1888 и 1889 гг. он изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока и открыл фундаментальный закон, известный как уравнение Нернста. Благодаря этой работе 25-летний Нернст завоевал всемирное признание. Учебник физической химии «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики», вышедший в 1893 г., выдержал 15 переизданий и служил более трех десятилетий. В 1894 г. Нернст создал Институт физической химии и электрохимии кайзера Вильгельма. Кроме проблем электрохимии, он занимался химическим равновесием и термодинамикой, открыл 3-й закон термодинамики и обосновал недостижимость абсолютного нуля.

Потенциал водородного электрода легко воспроизводится, поэтому стандартный водородный электрод служит эталоном<sup>84</sup>. Стандартный водородный электрод вводят в электрический контакт с исследуемым электродом, получая гальванический элемент. Солевой мостик обычно заполнен раствором КСІ. В этом гальваническом элементе измеряют разность потенциалов между электродами, иначе говоря, электродвижущую силу (ЭДС).



**Рис. 69.** Схема гальванической цепи со стандартным водородным электродом для определения стандартного электродного потенциала цинкового (а) и медного (б) электродов

**Стандартный электродный потенциал**  $E^0$  — разность потенциалов между системой металл / раствор соли металла и стандартным водородным электродом, измеренная в стандартных условиях (p = 1 атм, T = 25°C, концентрации всех ионов 1 M).

Стандартные электродные потенциалы  $E^0(\mathbf{M}^{n+}/\mathbf{M})$  имеют определённые значения (табл. 24). Они определены для полуреакций в форме восстановления:

$$M^{n+} + ne = M.$$

Стандартные электродные потенциалы характеризуют окислительную способность  $M^{n+}$  (а противоположные по знаку величины — восстановительную способность M).

Если расположить металлы в ряд по увеличению их стандартных электродных потенциалов, то мы получим электрохимический ряд напряжений металлов (ряд активности металлов). В этот ряд для сравнения помещают и водород:

#### Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H2) Cu Hg Ag Pt Au

84 Однако на практике стандартным водородным электродом сейчас не пользуются. Это довольно сложная и весьма дорогая конструкция. В качестве электродов сравнения применяют другие электроды, например, хлоридсеребряный, в основе действия которого лежит полуреакция

$$AgCl_{TB} + e \implies Ag_{TB} + Cl^-,$$

и пересчитывают полученные значения на стандартный водородный электрод.

В этом ряду слева направо уменьшается восстановительная способность металла и увеличивается окислительная способность его катионов<sup>85</sup>. Так, алюминий ( $E^0 = -1,66$  В) — лучший восстановитель, чем цинк ( $E^0 = -0,764$  В), а ионы Ag<sup>+</sup> ( $E^0 = 0,799$  В) — более сильный окислитель, чем ионы Cu<sup>2+</sup> ( $E^0 = 0,345$  В).

Практическое использование электрохимического ряда напряжений металлов показано в § 9.3.2.

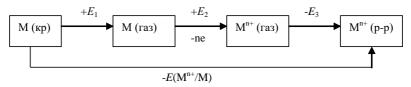
.. **Таблица 24** Стандартные электродные потенциалы металлов

катион/металл	$E^0$ , B	катион/металл	$E^0$ , B	катион/металл	$E^0$ , B
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Al <sup>3+</sup> /Al	-1,66	(Fe <sup>3+</sup> /Fe)	-0,058
Rb+/Rb	-2,924	Ti <sup>2+</sup> /Ti	-1,63	H+/H2	0,000
K+/K	-2,923	V <sup>2+</sup> /V	-1,18	Sb <sup>3+</sup> /Sb	0,20
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923	Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,17	Bi <sup>3+</sup> /Bi	0,317
Ra <sup>2+</sup> /Ra	-2,916	Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,91	Cu <sup>2+</sup> /Cu	0,345
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,905	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,764	Ru <sup>2+</sup> /Ru	0,45
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,888	(Cr <sup>3+</sup> /Cr)	-0,74	(Cu <sup>+</sup> /Cu)	0,531
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,79	Ga <sup>3+</sup> /Ga	-0,560	(Tl <sup>3+</sup> /Tl)	0,734
Na+/Na	-2,713	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,473	Hg2 <sup>2+</sup> /Hg	0,792
Ac <sup>3+</sup> /Ac	-2,600	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,403	Ag <sup>+</sup> /Ag	0,799
La <sup>3+</sup> /La	-2,522	Tl <sup>+</sup> /Tl	-0,357	$(Hg^{2+}/Hg)$	0,850
Y <sup>3+</sup> /Y	-2,372	In <sup>3+</sup> /In	-0,338	Os <sup>2+</sup> /Os	0,85
$Mg^{2+}/Mg$	-2,370	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,29	Pd <sup>2+</sup> /Pd	0,915
Sc <sup>2+</sup> /Sc	-2,077	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,228	Ir <sup>3+</sup> /Ir	1,15
Pu <sup>3+</sup> /Pu	-2,03	Mo <sup>3+</sup> /Mo	-0,2	Pt <sup>2+</sup> /Pt	1,2
Be <sup>2+</sup> /Be	-1,97	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,140	Au <sup>3+</sup> /Au	1,498
U <sup>3+</sup> /U	-1,80	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126	(Au <sup>+</sup> /Au)	1,68

Обращает на себя внимание несоответствие между положением некоторых металлов в электрохимическом ряду напряжений и местом элементов в периодической таблице. Особенно выделяется литий. Это связано с тем, что взаимодействие металла с водой складывается из процессов, требующих затраты энергии (атомизация, т. е. разрушение кристаллической решётки, и ионизация), а также процесса гидратации, сопровождающегося выделением теплоты:

285

 $<sup>^{85}</sup>$  Для некоторых металлов существует, строго говоря, несколько электродных потенциалов: например, для хрома возможны пары  ${\rm Cr}^{3+}/{\rm Cr}$  и  ${\rm Cr}^{2+}/{\rm Cr}$ . Для построения электрохимического ряда напряжений берется только одна из них. В табл. 19 другая пара взята в скобки.



На разрушение кристаллической решётки затрачивается энергия. Поэтому, чем прочнее кристаллическая решётка металла, тем сильнее уменьшается его восстановительная способность при переходе к растворам.

При гидратации (взаимодействии ионов с диполями воды) энергия выделяется. Чем сильнее гидратация ионов металла, тем сильнее возрастает его восстановительная способность при переходе к растворам. Наиболее сильно гидратируются катионы малого радиуса с высоким зарядом. Так, ион лития, имеющий наименьший радиус, создает около себя более значительное электрическое поле, чем, например, ион калия, и гидратируется с выделением большей энергии.

Следует помнить, что электрохимический ряд напряжений металлов, в отличие от периодической таблицы, не является отражением общих закономерностей изменения свойств элементов, а характеризует лишь окислительновосстановительную активность металлов при стандартных условиях *в водных растворах*. Для неводных растворов, где энергия сольватации ионов различных металлов меняется, взаимное положение металлов в ряду активности будет иным.

Понятие «стандартный потенциал» применяют не только для металлов в растворах, но распространяют на любые системы, содержащие окисленную и восстановленную форму. Например, это уже известная система:

$$\frac{1}{2}$$
 H<sub>2</sub>  $\implies$  H<sup>+</sup> + e,

а также

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e$$
  $\longrightarrow$   $Mn^{2+} + 4H_2O;$   
 $Cl_2 + 2e$   $\longrightarrow$   $2Cl^-;$   
 $SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e$   $\longrightarrow$   $S^{2-} + 8OH^-$ 

ит. д.

В таких случаях принято говорить не об электродном, а об **окислительно-восстановительном потенциале**. Стандартный электродный потенциал — частный случай более широкого понятия «стандартный окислительно-восстановительный потенциал».

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы различных систем приведены в справочниках.

## После изучения § 10.1 – 10.2 вы должны

- знать устройство и принципы работы гальванического элемента;
- уметь определять катод и анод и записывать электродные процессы;
- приводить примеры гальванических элементов;

- знать определения и различать понятия «электродный потенциал», «стандартный электродный потенциал» и «окислительно-востановительный потенциал»;
- уметь объяснять возникновение электродного потенциала и знать методы его измерения;
- уметь пользоваться электрохимическим рядом напряжений металлов (см. § 9.3.2) и объяснять его происхождение.

# Задачи с разбором

- **1.** Свинец:
- А) более сильный восстановитель, чем медь;
- Б) более сильный восстановитель, чем хром;
- В) может вытеснить медь из соли в растворе;
- $\Gamma$ ) может вытеснить хром из соли в растворе;
- Д) может вытесняться хромом из соли свинца в растворе;
- Е) может вытесняться медью из соли свинца в растворе.

Выберите правильные ответы.

Сравним положение свинца, меди и хрома в электрохимическом ряду напряжений металлов:

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn  $\mathbf{Cr}$  Fe Cd Co Ni Sn  $\mathbf{Pb}$  (H2)  $\mathbf{Cu}$  Hg Ag Pt Au

Слева направо в этом ряду убывает восстановительная способность металла в водном растворе. Поэтому свинец более сильный восстановитель, чем медь, но менее сильный восстановитель, чем хром.

Металл, расположенный левее в электрохимическом ряду напряжений, вытесняет металлы, стоящие правее, из растворов их солей. Поэтому хром может вытеснить свинец, но свинец не может вытеснить хром; свинец может вытеснить медь, но медь не может вытеснить свинец.

Ответ: А, В, Д.

**2.** Сравните восстановительную способность галлия и алюминия в водном растворе, если  $E^0(Ga^{3+}/Ga) = -0.56$  В, а  $E^0(Al^{3+}/Al) = -1.66$  В.

Поскольку стандартный электродный потенциал алюминия ниже, чем галлия, то алюминий — более сильный восстановитель в водном растворе, чем галлий.

3\*. Оловянную пластинку массой 16,9 г опустили в 435,5 г 20 %-го раствора бромида железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля бромида железа (III) стала равной массовой доле соли олова (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.

При опускании пластинки в раствор протекает реакция (возможная, согласно соотношению стандартных электродных потенциалов, см. табл. 19):

$$Sn + 2FeBr_3 = SnBr_2 + 2FeBr_2$$
.

Пусть в реакцию вступило x моль Sn, тогда в растворе образовалось x моль  $SnBr_2$  массой 279x г. Масса прореагировавшего бромида железа (III) составит 296.2x, тогда масса  $FeBr_3$ , оставшегося в растворе:

$$m(\text{FeBr}_3)_{\text{p-p}} = 435,5 \cdot 0,2 - 296 \cdot 2x = 87 - 592x \text{ r.}$$

Если массовые доли солей в одном и том же растворе равны, то и их массы равны:

$$87 - 592x = 279x$$
.

Отсюда x = 0,1 моль.

Масса прореагировавшего олова

$$m(Sn)_{\text{IIDODEAL}} = 119.0, 1 = 11.9 \text{ }\Gamma.$$

Масса пластинки после реакции

$$m = m(Sn) - m(Sn)_{\text{inpopear}} = 16.9 - 11.9 = 5.0 \text{ r.}$$

Ответ: 5,0 г.

# Задачи для самостоятельного решения

- 1. Марганец:
- А) более сильный восстановитель, чем железо;
- Б) более сильный восстановитель, чем магний;
- В) может вытеснить железо из соли в растворе;
- Г) может вытеснить магний из соли в растворе;
- Д) может вытесняться железом из соли марганца в растворе;
- Е) может вытесняться магнием из соли марганца в растворе.
- Выберите правильные ответы.
- **2.** Сравните восстановительную способность а) никеля и кобальта; б) урана и плутония; в) палладия и платины; г) рутения и осмия в водных растворах, воспользовавшись данными табл. 19.
- **3.** Сравните окислительную способность катионов а)  $Cu^{2+}$  и  $Cu^{+}$ ; б)  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{2+}$ ; в)  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ ; г)  $Tl^{3+}$  и  $Tl^{+}$  в водных растворах, воспользовавшись данными табл. 19.
- **4.** Приведите пример двух пар металл / раствор, из которых можно составить гальванический элемент. Нарисуйте схему этого гальванического элемента. Напишите процессы, протекающие на электродах, и суммарную реакцию.

- **5\*.** Никелевую пластинку массой 25,9 г опустили в 555 г 10%-ного раствора сульфата железа (III). После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули, при этом оказалось, что массовая доля сульфата железа (III) стала равна массовой доле соли никеля (II). Определите массу пластинки после того, как ее вынули из раствора.
- $6^*$ . Предложите способ, с помощью которого можно установить положение неизвестного металла в электрохимическом ряду напряжений. Опишите эксперимент.
- $7^*$ . Предположите, как будет выглядеть электрохимический ряд напряжений не в водном растворе, а в гексане. Аргументируйте свою точку зрения.

## 10.3. Электродвижущая сила

Электродвижущая сила (ЭДС) процесса складывается из потенциалов полуреакций:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2$$
.

Так, для рассматриваемого ранее элемента Якоби-Даниэля

$$\begin{split} Zn^0 + Cu^{+2} &= Zn^{+2} + Cu^0.\\ Zn^0 - 2e &= Zn^{+2} & E^0_1 = -E^0(Zn^{2+}/Zn) = - \ (-0,764) = 0,764 \ B;\\ Cu^{+2} + 2e &= Cu^0 & E^0_2 = E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,345 \ B;\\ E_\Sigma &= E^0_1 + E^0_2 = 0,764 + 0,345 = 1,109 \ B. \end{split}$$

Можно рассчитывать ЭДС, находя разность табличных значений окислителя и восстановителя:

$$\begin{split} E_{\Sigma} &= E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст.}} \\ Z n^0 - 2 e &= Z n^{+2} \\ C u^{+2} + 2 e &= C u^0 \\ E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{окисл}}^0 = E^0 (Z u^{2+}/Z u) = -0,764 \text{ B}; \\ E_{\Sigma} &= E^0_{\text{окисл}} - E^0_{\text{восст}} = 0,345 - (-0,764) = 1,109 \text{ B}. \end{split}$$

Процесс в гальваническом элементе протекает самопроизвольно, при этом вырабатывается электрический ток. Это означает, что ЭДС в гальваническом элементе должна быть > 0.

Может ли ЭДС быть < 0? Может, но это значит, что соответствующая реакция не будет протекать самопроизвольно. Для ее проведения потребуется приложить напряжение, заставляя электрический ток протекать через раствор или расплав электролита. Это реализуется при электролизе.

Величина ЭДС связана с известным критерием протекания процессов — изменением свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ :

$$\Delta_{\mathbf{r}}G = -\mathbf{n}F \cdot E_{\Sigma},$$

где <br/>п — число электронов, участвующих в реакции, F — число Фарадея (<br/>≈ 96500 Кл/моль).

Процесс протекает самопроизвольно, когда  $\Delta_{\bf r}G<0$ . Поскольку ЭДС и изменение свободной энергии Гиббса противоположны по знаку, то очевидно, что процесс самопроизволен при  $E_{\Sigma}>0$ .

По аналогии, каждому потенциалу полуреакции можно поставить в соответствие  $\Delta G$  данной полуреакции:

$$\Delta G = -nF \cdot E$$
.

Отсюда следует правило сложения потенциалов последовательных полуреакций. Так как энергия Гиббса является функцией состояния, то для двух последовательных полуреакций, например:

$$Cu^{2+} + e = Cu^{+},$$
 (1)

$$Cu^+ + e = Cu, (2)$$

суммой которых является полуреакция:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$
. (3)

мы можем записать:

$$\Lambda G_3 = \Lambda G_1 + \Lambda G_2$$

что эквивалентно:

$$-\mathbf{n}_3 F \cdot E_3 = -\mathbf{n}_1 F \cdot E_1 - \mathbf{n}_2 F \cdot E_2$$
.

Выразим  $E_3$  через  $E_1$  и  $E_2$ :

$$E_3 = \frac{-n_1 F E_1 - n_2 F E_2}{-n_3 F} = \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_3}.$$

Проверим:

$$E(Cu^{2+}/Cu) = \frac{1 \cdot 0,159 + 1 \cdot 0,531}{2} = 0,345,$$

что совпадает со справочным значением стандартного электродного потенциала.

Обратите внимание, что, в отличие от изменения энергии Гиббса, потенциалы последовательных полуреакций неаддитивны:

$$E_3 \neq E_1 + E_2$$
.

#### После изучения § 10.3 вы должны уметь

- рассчитывать электродвижущую силу для любой окислительно-восстановительной системы на основании окислительно-восстановительных потенциалов;
- рассчитывать ЭДС окислительно-восстановительной реакции на основании ее  $\Delta_{\bf r}G$  (и других термодинамических параметров  $\Delta_{\bf r}H$ ,  $\Delta_{\bf r}S$ ,  $K_{\rm равн}$ ), а также решать обратную задачу;
- находить потенциалы последовательных полуреакций на основании окислительно-восстановительных потенциалов, представленных в справочнике.

#### Задачи с разбором

1. Найти ЭДС реакиии

$$KMnO_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

в стандартных условиях.

Найдем в справочнике соответствующие полуреакции и выпишем их окислительно-восстановительные потенциалы:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$
  $E_1 = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 B;$   $2Cl^- - 2e = Cl_2$   $E_2 = -E^0(Cl_2/Cl^-) = -1,359 B.$ 

Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 1,51 + (-1,359) = 0,151 \text{ B}.$$

Обратите внимание, что в справочнике, где приводятся потенциалы, даны готовые полуреакции, которые можно использовать для легкого уравнивания реакции:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$
 |  $\cdot 2$   
 $2Cl^- - 2e = Cl_2$  |  $\cdot 5$ 

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2;$$
  
 $2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2.$ 

Ответ: 0.151 В.

2. Вычислите ЭДС свинцово-никелевого гальванического элемента, если металлы находятся в растворах их солей с концентрацией 1 моль/л.

Концентрации растворов стандартные. По умолчанию считаем и другие условия стандартными. Найдем в табл. 24 значения стандартных электродных потенциалов никеля и свинца.  $E^0(\mathrm{Ni}^{2+}/\mathrm{Ni}) = -0.228~\mathrm{B}$ ,  $E^0(\mathrm{Pb}^{2+}/\mathrm{Pb}) = -0.126~\mathrm{B}$ .

Как определить, что будет окислителем, а что восстановителем? Нам известно, что система представляет собой гальванический элемент, т. е. ЭДС больше нуля. В таком случае окислитель — ионы  $Pb^{2+}$ , восстановитель — металлический никель:

$$\begin{array}{ll} Pb^{2+} + 2e = Pb & E_1 = E^0(Pb^{2+}/Pb) = -0.126 \; B; \\ Ni - 2e = Ni^{2+} & E_2 = -E^0(Ni^{2+}/Ni) = -(-0.228) = 0.228 \; B. \end{array}$$

Суммарная реакция:

$$Pb^{2+} + Ni = Pb + Ni^{2+}$$
.

Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = -0.126 + 0.228 = 0.102 \text{ B}.$$

Ответ: 0,102 В.

3. На основании справочных данных о значениях электродных потенциалов установите, возможна ли окислительно-восстановительная реакция между MnO<sub>2</sub> и HCl.

Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно, если ее ЭДС больше 0. Найдем ЭДС реакции

$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O. \label{eq:mnO2}$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$$
  $E_1 = E^0(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,23 \text{ B};$   $2Cl^- - 2e = Cl_2$   $E_2 = -E^0(Cl_2/Cl^-) = -1,359 \text{ B}.$ 

Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 1.23 + (-1.359) = -0.129 \text{ B}.$$

Это приводит нас к парадоксальному ответу: ЭДС меньше нуля, и реакция не идёт. Но эта реакция применяется на практике для получения хлора. Как объяснить противоречие? На самом деле мы рассчитали ЭДС для стандартных условий (концентрации всех веществ 1 M) и 25°С, а реакция проводится далеко не в стандартных условиях ( $HCl_{\text{конц}}$ , нагревание). В стандартных условиях она действительно не идёт, так что в полученном ответе нет ничего противоречащего реальности.

Ответ: Реакция невозможна (в стандартных условиях).

**4.** Найдите  $\Delta_{\mathbf{r}}G$  реакции

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

в стандартных условиях.

$$\Delta_{\mathbf{r}}G = -\mathbf{n}F \cdot E_{\Sigma}$$
.

Воспользуемся значением ЭДС данной реакции, рассчитанным в задаче 1 (0,151 В). Число электронов, участвующих в реакции, согласно составленному электронно-ионному балансу

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$
 |  $\cdot 2$   
 $2Cl^- - 2e = Cl_2$  |  $\cdot 5$ 

равно 10.

$$\Delta_{\rm r}G^0_{298} = -10.96500.0,151 = -145715$$
 Дж  $\approx -146$  кДж.

Ответ: -146 кДж.

5. Рассчитайте константу равновесия реакции

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

при 25°C, если  $E^0(MnO_4-Mn^{2+})=1,51$  В, а  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0,771$  В.

Константа равновесия связана с изменением свободной энергии Гиббса в реакции:

$$K_{pasн} = e^{-rac{\Delta_r G^o}{RT}},$$

а изменение свободной энергии Гиббса, в свою очередь, с ЭДС:

$$\Lambda_r G = -nF \cdot E_{\Sigma}$$
.

Рассчитаем ЭДС реакции:

$$\begin{split} MnO_4^- + 8H^+ + 5e &= Mn^{2+} + 4H_2O \\ Fe^{2+} - e &= Fe^{3+} \end{split} \qquad \begin{split} E^0_1 &= E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51 \; B; \\ E^0_2 &= -E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0{,}771 \; B; \end{split}$$

$$E_{\Sigma} = E^{0}_{1} + E^{0}_{2} = 1,51 + (-0,771) = 0,739 \text{ B}.$$

Число электронов, участвующих в реакции, согласно составленному электронно-ионному балансу

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$
 | ·1  
 $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$  | ·5,

равно 5.

$$\Delta_{\rm r}G^{0}_{298} = -10.96500.0,739 = -356567,5 \; \text{Дж};$$

$$K_{\text{равн}} = 2.7^{-\frac{-356567.5}{8.31\cdot298}} = 1.3\cdot10^{62}.$$

Ответ: 1,3.1062.

6. Определите ЭДС реакции

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$

в стандартных условиях, используя термодинамические данные:

	$Hg^{2+}_{p-p}$	$Hg_2^{2+}_{p-p}$	$Hg_{\mathcal{H}}$	$NO_{3}^{-}_{p-p}$
$\Delta_{\it f} H^0_{298}, \kappa$ Дж/моль	174,0	168,2	0	-207,5
$S^0$ 298, Дж/ $K$ -моль	-22,6	74,1	75,9	147,3

Запишем реакцию в ионном виде:

$$Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}$$
.

Видно, что нитрат-ионы не принимают участия в процессе.

Определим  $\Delta_r G^0_{298}$  этой реакции. Для этого вначале найдем стандартное изменение энтальпии и энтропии этой реакции:

$$\Delta_{\rm r}H^0_{298} = \Delta_{\rm f}H^0_{298}({\rm Hg}2^{2+}) - \Delta_{\rm f}H^0_{298}({\rm Hg}2^{2+}) - \Delta_{\rm f}H^0_{298}({\rm Hg}) =$$
 $= 168,2 - 174,0 - 0 = -5,8$  кДж  $= -5800$  Дж;
$$\Delta_{\rm r}S^0_{298} = S^0_{298}({\rm Hg}2^{2+}) - S^0_{298}({\rm Hg}^{2+}) - S^0_{298}({\rm Hg}) =$$
 $= 74,1 - (-22,6) - 75,9 = 20,8$  Дж/К·моль;
$$\Delta_{\rm r}G^0_{298} = \Delta_{\rm r}H^0_{298} - T\Delta_{\rm r}S^0_{298} = -5800 - 298\cdot20,8 = -11998$$
 Дж.

Изменение свободной энергии Гиббса связано с ЭДС реакции:

$$\Delta_{\mathbf{r}}G = -\mathbf{n}F \cdot E_{\Sigma}$$
.

Выразим отсюда ЭДС:

$$E_{\Sigma} = -\frac{\Delta_r G}{nF}.$$

Чтобы определить число электронов, участвующих в процессе, составим электронно-ионный баланс:

$$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$$
 | ·1  
 $2Hg - 2e = Hg_2^{2+}$  | ·1

$$2Hg^{2+} + 2Hg = 2Hg_2^{2+}$$
.

В этом процессе участвуют 2 электрона, но на реакцию

$$Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}$$

приходится в два раза меньше, т. е. 1 электрон. Подставим значения в выражение для ЭДС:

$$E_{\Sigma} = -\frac{-11998}{1.96500} = 0,124 \text{ B}.$$

Ответ: 0,124 В.

#### Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Вычислите ЭДС а) железно-марганцевого; б) медно-оловянного; в) кобальтово-цинкового; г) кадмиево-галлиевого гальванического элемента, если металлы находятся в растворах их солей с концентрацией 1 моль/л.
  - 2. Найдите ЭДС реакций

A) 
$$K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2 + CrCl_3$$
;  
B)  $K_2Cr_2O_7 + S + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$ ;  
B)  $KMnO_4 + K_2S \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2$ ;  
 $\Gamma$ )  $KMnO_4 + K_2S \rightarrow S + MnO_2$ 

в стандартных условиях, если  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1,33\ \text{B},\ E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2,\ \text{OH}^-)=0,60\ \text{B},\ E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1,359\ \text{B},\ E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{S},\ \text{H}^+)=0,36\ \text{B},\ E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-},\ \text{OH}^-)=-0,68\ \text{B},\ E^0(\text{S/S}^2-)=-0,476\ \text{B}.$ 

- $3^*$ . Найдите  $\Delta_r G^0_{298}$  реакций из задачи 2.
- **4**\*. Найдите константы равновесия реакций из задачи 2 при 25°С.
- 5\*. Определите ЭДС реакции

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KI = 2K_4[Fe(CN)_6] + I_2$$

в стандартных условиях, используя термодинамические данные:

	$[Fe(CN)_6]^{3-}_{p-p}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}_{p-p}$	I- <sub>p-p</sub>	I <sub>2 кр</sub>
$\Delta_f H^0$ 298, кДж/моль	635,1	530,1	-55,9	0
$S^0_{298}$ , Дж/К·моль	267,8	92,1	109,4	116,5

#### 6\*. Определите ЭДС реакции

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

в стандартных условиях, используя термодинамические данные:

	Cu <sup>2+</sup> <sub>p-p</sub>	Си <sub>кр</sub>	CuClкp	Cl <sup>-</sup> <sub>p-p</sub>
$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	67,0	0	-137,3	-167,2
$S^0$ <sub>298</sub> , Дж/К·моль	-92,8	33,2	87,0	56,6

- $7^*$ . Найдя  $E^0(Cr^{3+}/Cr)$  и  $E^0(Cr^{2+}/Cr)$  в табл. 24, вычислите  $E^0(Cr^{3+}/Cr^{2+})$ .
- **8\*.** Найдя  $E^0(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl})$  и  $E^0(\text{Tl}^{+}/\text{Tl})$  в табл. 24, вычислите  $E^0(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^{+})$ .
- **9**\*. Диспропорционирует ли а) MnO<sub>2</sub>; б) MnO<sub>4</sub><sup>2</sup>– в стандартных условиях, если  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51$  В,  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,69$  В,  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,558$  В? Недостающие значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов найдите, исходя из предложенных.
  - **10\*.** Исходя из схемы:

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{-0.165 B} [Cr(OH)_6]^{3-} \xrightarrow{-1.050 B} Cr(OH)_2 \xrightarrow{-1.355B} Cr,$$

определите стандартные окислительно-восстановительные потенциалы переходов а)  $CrO_4{}^{2-} \rightarrow Cr(OH)_2$ ; б)  $CrO_4{}^{2-} \rightarrow Cr$ ; в)  $[Cr(OH)_6]^{3-} \rightarrow Cr$ .

#### 10.4. Уравнение Нернста

В условиях, отличных от стандартных (иная концентрация электролита, иная температура), окислительно-восстановительные потенциалы E будут иметь другие значения. Их можно рассчитать, исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E^0$ , по **уравнению Нериста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{okucn.}^x}{C_{occm}^y},$$

где R — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(К·моль), T — абсолютная температура, n — число электронов, участвующих в полуреакции, F — число Фарадея, C — молярные концентрации<sup>86</sup>, соответственно, окисленной и восстановленной форм, x и y — коэффициенты в уравнении полуреакции перед представителями окисленной и восстановленной форм.

Например, уравнение Нернста для потенциала полуреакции

$$MnO_4 + 8H^+ + 5e$$
  $\longrightarrow$   $Mn^{2+} + 4H_2O$ 

для разбавленных водных растворов (в предположении, что концентрация воды постоянна) запишется так:

$$E = E^{0}(MnO_{4}^{-}/Mn^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_{4}^{-}] \cdot [H^{+}]^{8}}{[Mn^{2+}]}.$$

После подстановки численных значений универсальной газовой постоянной, числа Фарадея и при переходе к десятичным логарифмам уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^{0} + \frac{1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \lg \frac{C_{okuc.n.}^{x}}{C_{oucc.m.}^{y}},$$

а для расчетов при температуре 25°C (298 K) можно использовать следующую форму уравнения:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{o\kappa ucn.}^x}{C_{goccm.}^y}.$$

Насколько сильно влияет отличие концентрации от стандартной на значение потенциала? Рассчитаем потенциал медного электрода в растворе с концентрацией ионов  $Cu^{2+}$  0,001 M (при 25°C):

$$E = 0.345 + \frac{0.059}{2}$$
 lg 0.001 = 0.257 B.

Полученная величина существенно меньше стандартного значения (0,345 В). Поскольку окислительно-восстановительный потенциал существенно зависит от концентрации электролита, то можно получить гальванический

<sup>86</sup> Строго говоря, в этом выражении следует использовать не концентрации, а активности.

элемент, приводя в контакт химически одинаковые электроды, отличающиеся только концентрацией электролита. Такие гальванические элементы называют концентрационными.

Насколько сильно влияет отличие температуры от стандартной на значение потенциала? Рассчитаем потенциал медного электрода в растворе с концентрацией ионов  $Cu^{2+}$  0,001 M при  $100^{\circ}C$ :

$$E = 0.345 + \frac{1.984 \cdot 10^{-4} \cdot 373}{2} \lg 0.001 = 0.297 \text{ B}.$$

что не очень заметно (на 0,040 B) отличается от значения при 25°C.

В табл. 25 приведены значения фактора 1,984·10<sup>-4</sup>·T для некоторых температур.

**Таблица 25** Значения фактора 1,984·10<sup>-4</sup>·T для разных температур

t, °C	0	5	10	15	20	25	30
$1,984 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0,054	0,055	0,056	0,057	0,058	0,059	0,060

Несмотря на сравнительно слабую температурную зависимость потенциала, можно получить гальванический элемент, приводя в контакт химически одинаковые электроды, отличающиеся только температурой. На подобном принципе может быть основано действие термопар.

#### После изучения § 10.4 вы должны уметь

- записывать уравнение Нернста для любых окислительно-восстановительных систем;
- рассчитывать потенциалы полуреакций и ЭДС в условиях, отличающихся от стандартных.

# Задачи с разбором

1. Запишите уравнения Нернста для окислительно-восстановительной системы:

$$PbSO_{4 \kappa p} + 2e \implies Pb_{\kappa p} + SO_4^{2-}$$
.

Общий вид уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{okucn.}^x}{C_{occum}^y}.$$

Число электронов, участвующих в процессе, для данной реакции равно 2. Окисленная форма – PbSO<sub>4</sub>. Это твёрдое вещество, и его концентрация не входит в уравнение Нернста. Восстановленная форма – свинец (твёрдое вещество, концентрация которого не входит в уравнение Нернста) и сульфат-ион.

Подставим эти данные в уравнение Нернста:

$$E = E^{0}(PbSO_{4}/Pb) + \frac{RT}{2F} ln \frac{1}{[SO_{4}^{2-}]}.$$

**2.** Вычислите электродный потенциал меди в растворе CuSO<sub>4</sub> с концентрацией 0,1 моль/л.

Найдем в табл. 24 стандартный электродный потенциал меди  $E^0 = 0.345$  В. Поскольку условия не стандартные (концентрации отличаются от 1 моль/л), воспользуемся уравнением Нернста.

Для электродного процесса

$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

n=2. Поскольку о температуре ничего не говорится в условии, считаем её стандартной: 298 К. Окисленная форма в данном процессе  $-Cu^{2+}$ , восстановленная форма -Cu. Так как восстановленная форма представляет собой твёрдое вещество, то её молярная концентрация в уравнение Нернста не входит.

Подставим все значения:

$$E = 0.345 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = 0.316 \text{ B}.$$

Ответ: 0,316 В.

**3.** При какой концентрации ионов  $Fe^{2+}$  электродный потенциал железа равен нулю?

Найдем в табл. 24 стандартный электродный потенциал железа  $E^0 = -0,473~\mathrm{B}.$  Воспользуемся уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{okucs.}^x}{C_{occm}^y}$$

для электродного процесса

$$Fe^{2+} + 2e = Fe.$$

Обозначим концентрацию ионов Fe<sup>2+</sup> за х.

По условию E=0:

$$0 = -0.473 + \frac{0.059}{2} \lg x.$$

Отсюда

$$\lg x = \frac{0.473 \cdot 2}{0.059} = 16$$

 $\mu x = 10^{16} \text{ моль/л}.$ 

Ясно, что концентрация  $10^{16}$  моль/л — очень большая величина, которая не может быть реализована в водном растворе. Таким образом, электродный потенциал железа не сможет стать равным 0 за счет изменения концентрации раствора.

*Ответ*:  $10^{16}$  моль/л; эта концентрация не может быть достигнута.

**4.** При какой температуре электродный потенциал железа в растворе с концентрацией ионов железа 2,7 моль/л равен нулю?

Найдем в табл. 24 стандартный электродный потенциал железа  $E^0 = -0,473~\mathrm{B}.$  Воспользуемся уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{okucn.}^x}{C_{occm}^y}$$

для электродного процесса

$$Fe^{2+} + 2e = Fe$$
.

Примем за х температуру.

По условию E=0:

$$0 = -0.473 + \frac{8.31 \cdot x}{2.96500} \ln 2.7.$$

Отсюда

$$x = \frac{0.473 \cdot 2 \cdot 96500}{1 \cdot 8.31} = 10985 \text{ K}.$$

Величина температуры 10985 К тоже недостижима для реальных водных растворов. Электродный потенциал железа не удастся довести до 0.

Обратите внимание, что, несмотря на нелепость результата, он представляет собой вполне конкретный ответ. Задачу мы решили. Хотя она и лишена *практического* смысла, но представляет собой неплохую тренировку навыков по обращению с уравнением Нернста.

*Ответ*: 10985 К; такая температура не может быть достигнута для водного раствора.

5. Вычислите ЭДС свинцово-никелевого гальванического элемента, если концентрация раствора соли  $Pb^{2+}$  составляет 0,00001 моль/л, соли никеля – 0,1 моль/л.

Запишем уравнения Нернста для электродных потенциалов свинца и никеля, приняв температуру по умолчанию за 298 К:

$$E(Pb^{2+}/Pb) = -0.126 + \frac{0.059}{2} \lg 0.00001 = -0.274 \text{ B};$$
  
 $E(Ni^{2+}/Ni) = -0.228 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = -0.258 \text{ B}.$ 

Обратите внимание, что потенциал никеля стал в этих условиях больше потенциала свинца (в стандартных условиях ситуация обратная)! Окислителем будут катионы никеля, восстановителем – свинец, суммарная реакция:

$$\begin{aligned} Ni^{2+} + Pb &= Ni + Pb^{2+}. \\ Pb - 2e &= Pb^{2+} \\ Ni^{2+} + 2e &= Ni \end{aligned} \qquad \begin{aligned} E_1 &= -E(Pb^{2+}/Pb) = -(-0,274) = 0,274 \text{ B} \\ E_2 &= E(Ni^{2+}/Ni) = -0,258 \text{ B} \end{aligned}$$

Рассчитаем ЭДС как сумму окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 0.274 + (-0.258) = 0.016 \text{ B}.$$

Видно, что ЭДС этого гальванического элемента очень мала, тока он практически не дает.

Ответ: 0,016 В.

#### Задачи для самостоятельного решения

**1.** Запишите уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем:

```
A) BrO_3^- + 3H_2O + 6e Br^- + 6OH^-;

B) Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e 2Cr^{3+} + 7H_2O;

B) 2Cu(OH)_{2 \ \kappa} + 2e Cu_2O_{\kappa} + 2OH^- + H_2O;

\Gamma) Fe(OH)_{3 \ \kappa} + e Fe(OH)_{2 \ \kappa} + OH^-;

\Pi) MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e MnO_{2 \ \kappa} + 4OH^-;

E) NO_3^- + 10H^+ + 8e NH_4^+ + 3H_2O;

M) S_{pom6.} + 2e S^{2-};

3) H_3PO_3 + 3H^+ + 3e P_{\kappa p.} + 3H_2O.
```

- $2^*$ . При какой концентрации ионов  $Sn^{2+}$  электродный потенциал олова равен 0? При какой концентрации ионов  $Fe^{3+}$  потенциал  $Fe^{3+}$ /Fe равен 0? При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  электродный потенциал меди равен 0? Обсудите достоверность полученных результатов.
- $3^*$ . При какой температуре потенциал а)  $\mathrm{Sn^{2+}/Sn}$ , б)  $\mathrm{Fe^{3+}/Fe}$ , в)  $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$  равен 0, если концентрация ионов составляет 0,0001 M? Обсудите достоверность полученных результатов.
- **4\*.** Вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента с а) цинковыми; б) серебряными; в) индиевыми; г) водородными электродами, если концентрация соответствующих ионов у одного электрода 0,1 M, а у другого 0,0001 M.
- $5^*$ . ЭДС, возникающая между двумя растворами соли с концентрациями 0,01 M и 0,00001 M, равна 0,177 В при 298 К. Вычислите заряд катиона.
- $6^*$ . Чему равен pH раствора, в котором потенциал платины, насыщенной водородом, равен a) -0.236 B; б) 0.150 B; в) -0.500 B; г) 0.000 B? Обсудите достоверность полученных результатов.

# 10.5. Электролиз

Электролиз - это окислительно-восстановительный процесс, протекающий при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

В электролитической ячейке (электролизёре), так же как и в гальваническом элементе, окисление и восстановление разделены в пространстве (протекают на разных электродах — катоде и аноде). Принципиальное различие заключается в том, что процессы в электролитической ячейке и в гальваническом элементе имеют противоположные направления.

Гальванический элемент – источник электрического тока, а электролизёр – потребитель электрического тока. В гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую. В электролизёре, наоборот, электрическая энергия превращается в химическую:

образующиеся вещества более энергоёмки, чем исходные ( $\Delta_r G > 0$ ). В гальваническом элементе электрохимические процессы протекают самопроизвольно,  $\Delta_r G < 0$ , ЭДС больше 0. В электролизёре электрохимические процессы идут под внешним воздействием электрического тока, ЭДС меньше 0.

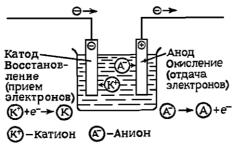


Рис. 70. Схема электролитической ячейки

Следует обратить внимание на то, что в электролитической ячейке, в отличие от гальванического элемента, катод заряжен отрицательно, а анод – положительно.

На характер и течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывает состав электролита, растворитель, материал электродов и режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.).

# 10.5.1. Электролиз расплавов

Самый простой случай — электролиз расплава с **инертным** (не окисляющимся) **анодом**.

Под действием приложенной разности потенциалов катионы движутся к отрицательно заряженному катоду, а анионы — к положительно заряженному аноду. На катоде происходит восстановление катиона, на инертном аноде — окисление аниона.

 $Пример\ 1.$  Рассмотрим электролиз расплава гидрида лития (составим схему электродных процессов и напишем уравнение электролиза).

Гидрид лития – электролит, в расплаве он диссоциирует:

$$LiH = Li^+ + H^-$$
.

Катионы лития движутся к катоду и восстанавливаются на нём с выделением металлического лития:

$$Li^+ + e = Li$$

Гидрид-ионы движутся к аноду и окисляются на нём с выделением молекулярного водорода:

$$2H^{-}-2e=H_{2}$$
.

Можно составить электронный баланс:

Катод: 
$$Li^+ + e = Li$$
  $\cdot 2$   
Анод:  $2H^- - 2e = H_2$   $\cdot 1$ 

Сумма электродных процессов:

$$2Li^{+} + 2H^{-} = 2Li + H_{2}$$
.

Итоговое уравнение:

$$2LiH \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Li + H_2.$$

Кислородсодержащие анионы претерпевают на аноде разрушение, например:

$$SO_4^{2-} - 2e = SO_3 + \frac{1}{2}O_2;$$
  
 $CO_3^{2-} - 2e = CO_2 + \frac{1}{2}O_2.$ 

*Пример 2.* Рассмотрим электролиз расплава нитрата калия. Нитрат калия диссоциирует в расплаве на ионы:

$$KNO_3 = K^+ + NO_3^-$$
.

Запишем электродные процессы (не забывая, что нитрат-анион будет разрушаться) и составим электронный баланс:

Катод: 
$$K^+ + e = K$$
 | ·2  
Анод:  $2NO_3^- - 2e = 2NO_2 + O_2$  | ·1

$$2K^{+} + 2NO_{3}^{-} = 2K + 2NO_{2} + O_{2}.$$
  $2KNO_{3} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2K + 2NO_{2} + O_{2}.$ 

Пример 3. Рассмотрим электролиз расплава гидроксида натрия.  $NaOH = Na^+ + OH^-$ .

Катод: 
$$Na^+ + e = Na$$
 | ·4  
Анод:  $4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2$  | ·1

$$4Na^{+} + 4OH^{-} = 4Na + 2H_{2}O + O_{2}.$$
  $4NaOH \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Na + 2H_{2}O + O_{2}.$ 

Если материал анода способен окисляться в условиях электролиза, то говорят об электролизе c активным анодом. Анодный процесс при этом усложняется. В качестве примера рассмотрим промышленное получение алюминия из глинозёма  $Al_2O_3$ .

Пример 4. Промышленное получение алюминия.

Оксид алюминия плавится при очень высокой температуре ( $\sim 2050^{\circ}$ C), поэтому получить его расплав затруднительно. Кроме того, оксид алюминия — очень слабый электролит и плохо проводит электрический ток. Поэтому в качестве электролита используют 4%-ный раствор  $Al_2O_3$  в расплавленном криолите  $Na_3[AlF_6]$  с добавками фторидов натрия и кальция. Эта смесь имеет гораздо более низкую температуру плавления (около  $960^{\circ}$ C) и хорошо проводит ток. Диссоциация оксида алюминия происходит по схеме:

$$Al_2O_3 \longrightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$
.

В расплаве присутствуют несколько типов катионов ( $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ). Поскольку алюминий – менее активный металл по сравнению с натрием и кальцием, то катион  $Al^{3+}$  восстанавливается легче. Напряжение электролиза (4–5 В) подобрано так, чтобы восстанавливался только алюминий. Католный процесс:

$$Al^{3+} + 3e = Al.$$

Из присутствующих в расплаве анионов легче окисляется  $AlO_3^{3-}$ :

$$4AlO_3^{3-} - 12e = 2Al_2O_3 + 3O_2$$

но в условиях электролиза не исключается окисление и других анионов (побочные процессы):

$$AlF_6^{3-}-6e=Al^{3+}+3F_2; \\ 2F^--2e=F_2.$$

Аноды представляют собой композит на основе угля. При выделении на угольном аноде таких агрессивных газов, как кислород и фтор, анод окисляется. Основная реакция:

$$C + O_2 = CO_2$$
.

побочные реакции:

$$2C + O_2 = 2CO;$$
  
 $C + 2F_2 = CF_4.$ 

Таким образом, к электрохимическим процессам

Катод: 
$$Al^{3+} + 3e = Al$$
 | ·4  
Анод:  $4AlO_3^{3-} - 12e = 2Al_2O_3 + 3O_2$  | ·1  

$$4Al^{3+} + 4AlO_3^{3-} = 4Al + 2Al_2O_3 + 3O_2$$

$$2Al_2O_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Al + 3O_2$$

добавляется окисление анода, и суммарный процесс выглядит так:

<sup>87</sup> Этот способ предложил в 1886 г. американец Чарльз Мартин Холл (6.12.1863—27.12.1914) в возрасте 21 года. После его внедрения стоимость алюминия упала более чем в 3600 раз. Любопытно, что практически одновременно с Холлом сходную идею выдвинул французский металлург Поль Луи Туссен Эру. Еще любопытнее, что оба новатора родились в одном и том же году и умерли в один год.

Катод: 
$$Al^{3+} + 3e = Al$$
 | ·4  $AlO_3^{3-} - 12e + 3C = 2Al_2O_3 + 3CO_2$  | ·1  $4AlO_3^{3-} + 4AlO_3^{3-} + 3C = 4Al + 2Al_2O_3 + 3CO_2$ .  $2Al_2O_3 + 3C$   $\xrightarrow{\text{электролиз}}$   $2Al + 3CO_2$ .

# 10.5.2. Электролиз водных растворов

В отличие от расплава, в водных растворах электролитов присутствует вода — еще одно вещество, способное претерпевать окислительно-восстановительные превращения. Простейшее объяснение окислительно-восстановительных превращений воды на электродах состоит в том, что в этих полуреакциях участвуют ионы  $\mathrm{H}^+$  и  $\mathrm{OH}^-$ . Так, катодный процесс можно было бы записать как:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

а анодный:

$$4OH^{-} - 4e = O_2 + 2H_2O$$
.

Такие полуреакции действительно могут протекать в кислой или щелочной среде (при электролизе раствора кислоты или основания). Однако в чистой воде или в нейтральных растворах концентрация ионов  $\rm H^+$  и  $\rm OH^-$  очень мала ( $10^{-7}$  M при  $25^{\circ}\rm C$ ). То есть вода — крайне слабый электролит. Поэтому правильнее считать, что в нейтральных растворах в электродных процессах участвуют молекулы воды:

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-;$$
  
 $4H_2O - 4e = O_2 + 4H^+.$ 

Молекулы воды конкурируют с катионами за «право» восстанавливаться на катоде, а с анионами – за «право» окисляться на аноде. Результат зависит от сравнительной восстановительной и окислительной способности катионов (анионов) электролита и воды.

# Катодные процессы

На катоде протекает в первую очередь тот процесс восстановления, которому соответствует большее значение стандартного электродного потенциала. Иными словами, процесс зависит от положения катиона электролита в электрохимическом ряду напряжений металлов. При этом возможны три принципиально разных случая:

- 1. Катионы металлов, имеющие малую величину стандартного электродного потенциала (металлы левее Al включительно в электрохимическом ряду напряжений), неспособны восстанавливаться из водных растворов, поскольку вода восстанавливается легче.
- 2. Катионы металлов, имеющие среднюю величину стандартного электродного потенциала (металлы между алюминием и водородом в

электрохимическом ряду напряжений), восстанавливаются параллельно с восстановлением воды. Идут одновременно оба процесса.

3. Катионы металлов, имеющие высокий стандартный электродный потенциал (металлы правее водорода в электрохимическом ряду напряжений), практически полностью восстанавливаются при электролизе водных растворов.

Это можно представить в виде схемы:

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb	(H <sub>2</sub> ) Cu Hg Ag Pt Au
$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^-$	$M^{n+} + ne = M$ $2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^-$	$M^{n+} + ne = M$ (2H <sup>+</sup> + 2e = H <sub>2</sub> )

Если водный раствор содержит катионы различных металлов, то их выделение на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала. Так, из водного раствора смеси солей  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Fe^{2+}$  сначала будут восстанавливаться катионы серебра, потом катионы меди и, наконец, катионы железа (последние – параллельно с восстановлением воды).

# Анодные процессы

Если анод растворим в условиях электролиза (активный анод: железо, медь и т. п.), то независимо от природы аниона электролита на аноде происходит окисление материала анода:

$$M - ne = M^{n+}$$
.

Характер процессов, протекающих на инертном (нерастворимом) аноде, зависит прежде всего от способности аниона электролита к окислению. Возможны два случая:

- 1. Довольно легко (легче, чем вода) окисляются анионы бескислородных кислот (кроме фторид-иона) и анионы карбоновых кислот.
- 2. Анионы кислородсодержащих кислот и фторид-ион окисляются труднее, чем вода, поэтому при электролизе раствора электролита с такими анионами будет окисляться вода.

Это можно представить в виде схемы:

I- Br- S <sup>2-</sup> Cl- OH-	${ m SO_4^{2-}NO_3^-}$ (и др. кислородсодержащие) ${ m F^-}$
$An^{m-} - me = An$ $(4OH^{-} - 4e = O_{2} \uparrow + 2H_{2}O)$	$2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$

Если в растворе несколько разных анионов, способных окисляться, то окисляться в первую очередь будет тот, который стоит левее в этой схеме (тот, окислительно-восстановительный потенциал для которого меньше).

Анионы карбоновых кислот RCOO<sup>-</sup> окисляются по реакции:

$$2RCOO^{-} - 2e = R - R + 2CO_{2}$$
.

Пример 5. Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида меди (II).

$$CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-.$$

Медь находится правее водорода в электрохимическом ряду напряжений и, следовательно, катион меди восстанавливается легче воды. Хлорид-анион окисляется легче воды. Запишем электродные процессы и составим электронный баланс:

*Пример 6.* Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата меди (II).

$$CuSO_4 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$
.

Сульфат-ион не окисляется в водных растворах. Вместо него на аноде будет окисляться вода.

Катод: 
$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$
 | 2  
Анод:  $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$  | 1  
 $2Cu^{2+} + 2H_2O = 2Cu + O_2 \uparrow + 4H^+$ .  
 $2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cu + O_2 \uparrow + 2H_2SO_4$ .

Обратите внимание: среда у анода в процессе электролиза становится кислой.

Пример 7. Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия.

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$
.

Натрий стоит левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений. Следовательно, катион натрия не будет восстанавливаться из водного раствора. Вместо него на катоде восстанавливается вода.

Катод: 
$$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^- \mid 1$$
  
Анод:  $2Cl^- - 2e = Cl_2 \uparrow \mid 1$   
 $2Cl^- + 2H_2O = Cl_2 \uparrow + H_2 \uparrow + 2OH^-$ .  
 $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2NaOH + H_2 \uparrow + Cl_2 \uparrow$ .

Обратите внимание: среда у катода в процессе электролиза становится щелочной.

Этот процесс применяют в промышленности для получения водорода, хлора и гидроксида натрия. Для того, чтобы выделяющийся хлор не реагировал со щёлочью, анодное и катодное пространства разделяют полупроницаемой мембраной. Тот же процесс, но без использования мембраны, приводит к получению гипохлорита натрия NaClO или хлората натрия NaClO<sub>3</sub> (продукты взаимодействия хлора с образующейся щёлочью в разных условиях).

Пример 8. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата калия.

$$K_2SO_4 = 2K^+ + SO_4^{2-}$$
.

Катион калия стоит левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений. Следовательно, на катоде восстанавливается вода. Сульфатион не окисляется в водных растворах, и на аноде будет окисляться вода.

Катод: 
$$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^- \mid 2$$
  
Анод:  $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+ \mid 1$   
 $6H_2O = O_2 \uparrow + 2H_2 \uparrow + 4OH^- + 4H^+.$ 

Ионы водорода и гидроксид-ионы не могут существовать в растворе одновременно. Они тут же взаимодействуют и образуют воду. После приведения подобных слагаемых итоговое уравнение выглядит так:

$$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Процесс сводится к электролитическому разложению воды. Какую роль играет в этом сульфат калия? Электролиз чистой воды провести нереально, поскольку вода — очень слабый электролит и плохо проводит ток. Электролиз воды идёт в растворах электролитов, катионы и анионы которых не участвуют в электродных процессах и являются только переносчиками тока (в данном случае катионы калия и сульфат-ионы).

Пример 9. Рассмотрим электролиз водного раствора нитрата цинка.

$$Zn(NO_3)_2 = Zn^{2+} + 2NO_3^-.$$

Нитрат-ион окисляется труднее, чем вода. Поэтому на аноде идет окисление воды. Цинк стоит в электрохимическом ряду напряжений металлов между алюминием и водородом. Следовательно, на катоде параллельно пойдут процессы восстановления цинка и восстановления воды. Поэтому придется составить две схемы:

Катод: 
$$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^- \mid 2$$
  
Анод:  $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+ \mid 1$   
 $6H_2O = O_2 \uparrow + 2H_2 \uparrow + 4OH^- + 4H^+.$   
 $2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2 \uparrow + O_2 \uparrow.$ 

Катод: 
$$Zn^{2+} + 2e = Zn$$
 | 2  
Анод:  $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$  | 1  
 $2Zn^{2+} + 2H_2O = 2Zn + O_2 \uparrow + 4H^+$ .  
 $2Zn(NO_3)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Zn + O_2 \uparrow + 4HNO_3$ .

Категорически нельзя суммировать катодные процессы и записывать «уравнение» типа:

$$Zn(NO_3)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Zn + H_2 + O_2 + 2HNO_3,$$

так как речь идет о двух *разных* и *независимых друг от друга* процессах, а подобные «уравнения» диктуют определенные количественные соотношения (в данном случае 1 : 1) между ними.

*Пример 10.* Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата меди (II) с медным анодом.

$$CuSO_4 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$
.

Медный анод не является инертным (под инертными электродами при электролизе растворов подразумеваются платина, уголь, графит). Поэтому будет протекать окисление анода (его растворение). На катоде восстанавливаются катионы меди.

Катод: 
$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$
 | 1
Анод:  $Cu - 2e = Cu^{2+}$  | 1
$$0 = 0.$$

Процесс электролиза, таким образом, сводится к переносу меди с анода на катод. Какой же в нём смысл?

Электролиз с активным анодом имеет важное техническое значение. В частности, он широко применяется для очистки металлов — электрорафинирования. Рассмотренный процесс представляет собой основу электролитического рафинирования меди. Анод представляет собой черновую (загрязнённую примесями) медь, катод — тонкий лист очищенной меди. Напряжение электролиза подобрано так, чтобы примеси, являющиеся более активными металлами, чем медь, не могли восстанавливаться из этого раствора. Примеси, являющиеся менее активными металлами (например, серебро, золото), не окисляются на аноде. Они скапливаются в металлическом виде в сборнике шлама, находящемся под анодом, и представляют собой ценный побочный продукт рафинирования.

Другое применение электролиза с активным анодом – гальванотехника. В гальванотехнике получили широкое распространение такие способы покрытия, как никелирование, хромирование, серебрение, золочение и др. Получение тонких металлических покрытий основано на катодном восстановлении. Так, будущий никелированный чайник – катод в электролитической ячейке, а источником никеля является никелевый анод.

Видом гальванотехники является гальванопластика — получение электроосаждением металла металлических копий различных предметов (например, художественных изделий), печатных схем в радиотехнике и т. п.

#### 10.5.3. Напряжение разложения

Для практического осуществления электролиза конкретного электролита необходимо определённое минимальное напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах ионы.

**Напряжение разложения электролита** – это минимальное напряжение (разность потенциалов) между электродами, при котором начинает протекать электролиз.

Напряжение разложения численно равно и противоположно по знаку ЭДС реакции:

$$E_{\text{разл}} = -E_{\Sigma}$$
.

Противоположность по знаку следует из того, что все процессы электролиза идут с затратой электрической энергии и имеют отрицательную ЭДС.

Пример 11. Определим напряжение разложения хлорида меди (II) при электролизе его водного раствора в стандартных условиях.

Катод: 
$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$
  $E_1 = E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,345 \text{ B}$  Анод:  $2Cl^- - 2e = Cl_2$   $E_2 = -E^0(Cl_2/Cl^-) = -1,359 \text{ B}$ 

$$CuCl_{2 (p-p)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Cu + Cl_2.$$
  
 $E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 0,345 + (-1,359) = -1,014 B;$   
 $E_{\text{разл}} = -(-1,014) = 1,014 B.$ 

Таким образом, для начала протекания электролиза в этом случае достаточно напряжения  $1{,}014~\mathrm{B}.$ 

Рассчитав напряжения разложения, можно узнать, какой из нескольких катионов или анионов, содержащихся в растворе, будет разряжаться на катоде или аноде.

Пример 12. Какой из катионов – ион меди или железа – будет разряжаться на катоде при электролизе раствора, содержащего CuCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>2</sub>, если напряжение электролиза: a) 1,5 B; б) 2,0 B?

Напряжение разложения хлорида меди (II) рассчитано выше и составляет 1,014 В. Рассчитаем напряжение разложения хлорида железа (II):

Катод: 
$$Fe^{2+} + 2e = Fe$$
  $E_1 = E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0,473 \text{ B}$  Анод:  $2Cl^2 - 2e = Cl_2$   $E_2 = -E^0(Cl_2/Cl^2) = -1,359 \text{ B}$ 

FeCl<sub>2 (p-p)</sub> 
$$\xrightarrow{\text{электролиз}}$$
 Fe + Cl<sub>2</sub>.  
 $E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = -0.473 + (-1.359) = -1.832 \text{ B};$   
 $E_{\text{разл}} = -(-1.832) = 1.832 \text{ B}.$ 

- А) Напряжение электролиза 1,5 В выше, чем напряжение разложения хлорида меди (II), но ниже, чем напряжение разложения хлорида железа (II). Поэтому в данных условиях на катоде будут восстанавливаться только катионы меди.
- Б) Напряжение электролиза 2 В превышает напряжение разложения и хлорида меди (II), и хлорида железа (II). В данных условиях на катоде могут восстанавливаться катионы и меди, и железа. Выделение меди более энергетически выгодно, но выделение железа тоже будет протекать. Это два независимых параллельных процесса.

На практике напряжение разложения оказывается выше, чем рассчитанное, так как каждая электролитическая ячейка обладает внутренним сопротивлением. Протекание электродных процессов может тормозиться предшествующими или последующими процессами, идущими более медленно. Это прежде всего процессы переноса частиц в растворе (подход к электроду частиц, участвующих в окислении или восстановлении, удаление продуктов окисления или восстановления с поверхности электродов). Кроме того, медленно протекает разрушение гидратной оболочки ионов (без разрушения гидратной оболочки ион не может разрядиться), а также последующие процессы объединения атомов в двухатомные молекулы  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  и т. п.

Повышение напряжения, необходимое для развития процесса электролиза, называется перенапряжением.

Значение перенапряжения зависит от природы электролита (т. е. от химической природы ионов, которые должны окисляться или восстанавливаться), а также от природы электрода и состояния его поверхности.

Явление перенапряжения обычно нежелательно, потому что оно приводит к повышенному расходу электроэнергии. Однако иногда оно оказывается полезным и позволяет провести такие электрохимические процессы, которые без перенапряжения не ведут к желаемому результату. Так, гальваническое хромирование возможно потому, что сказывается влияние перенапряжения водорода. По этой же причине удается электрохимически осаждать из растворов такие сравнительно активные металлы, как железо и цинк. С помощью электродов, на которых водород проявляет особенно высокое перенапряжение (например, ртутного электрода), удается выделить из водных растворов даже такие активные металлы, как натрий.

# 10.5.4. Законы электролиза

Количественная характеристика процессов электролиза определяется законами, установленными Фарадеем в 1833 г.

**I закон.** Количества вещества, выделяющиеся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита:

$$m = k \cdot Q$$

где k — коэффициент пропорциональности (электрохимический эквивалент), Q — количество электричества, равное It.

Электрохимический эквивалент численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит 1 Кл электричества. Электрохимический эквивалент вещества равен его химическому эквиваленту, деленному на число Фарадея:

$$k = \frac{9}{F} = \frac{M}{nF}.$$

**II** закон. При прохождении одинакового количества электричества через растворы или расплавы разных электролитов количество веществ, выделившихся на электродах, пропорционально их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{3_1} = \frac{m_2}{3_2} = \frac{m_3}{3_3} = const$$

$$\left(\frac{m_1}{n_1 F} = \frac{m_2}{n_2 F} = \frac{m_3}{n_3 F} = const\right)$$

Иными словами, равные количества электричества выделяют эквивалентные массы веществ.

Чтобы выделить 1 эквивалент вещества, нужно пропустить через раствор или расплав электролита 96485 Кл электричества. Это количество электричества называется числом Фарадея.

**Число Фарадея F** равно произведению числа Авогадро на заряд электрона:

$$F = N_A \cdot e = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ Кл/моль.}$$

Физический смысл числа Фарадея состоит в том, что оно выражает величину заряда 1 моля электронов (или однозарядных ионов).

I и II законы Фарадея имеют историческое значение. Сейчас закон электролиза выражают более удобной общей формулой.

Количество вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорционально силе тока и времени электролиза и обратно пропорционально числу электронов, участвующих в процессе:

$$v=\frac{It}{nF},$$

где I — сила тока в амперах, t — время в секундах, n — число электронов, участвующих в электродном процессе, F — число Фарадея.

В большинстве случаев при электролизе не весь ток тратится на выделение веществ, потому что возможны и побочные процессы. В таких случаях коэффициент использования электрического тока будет меньше 1 (менее 100%). В электрохимических производствах коэффициент использования электрического тока находят как частное от деления практически полученного вещества на количество вещества, которое должно выделиться по законам Фарадея. Называется эта величина выходом по току  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{v_{np}}{v_{meop}} = \frac{m_{np}}{m_{meop}} \ (\cdot 100\%).$$

# После изучения § 10.5 вы должны

- знать принципиальные отличия между гальваническим элементом и электролитической ячейкой;
- записывать катодные и анодные процессы и схемы электролиза с инертным и активным анодом для расплавов и растворов электролитов;
- делать обоснованный вывод о том, какой катион или анион из смеси будет выделяться при электролизе в первую очередь;
- использовать законы Фарадея для расчета количественных характеристик электролиза;
- уметь рассчитывать напряжение разложения электролита на основании окислительно-восстановительных потенциалов;
- знать основные области применения электролиза с инертным и активным анодом.

# Задачи с разбором

1. Можно ли подвергнуть электролизу водный раствор: а) хлорида калия; б) сульфата свинца; в) глицерина?

Для того, чтобы протекал электролиз водного раствора, вещество должно прежде всего быть растворимым в воде. Сульфат свинца не удовлетворяет этому условию (его можно подвергнуть электролизу только в расплаве).

Растворимость в воде — необходимое, но не достаточное условие. Кроме этого, вещество должно быть электролитом. Глицерин — неэлектролит, поэтому подвергаться электролизу он не будет.

Хлорид калия — хорошо растворимый сильный электролит. Его водный раствор подвергается электролизу.

Ответ: а) да; б) нет; в) нет.

**2.** Что выделится на катоде при электролизе расплава хлорида магния  $MgCl_2$ : a) Mg; б)  $Mg^{2+}$ ; в)  $Cl_2$ ; г)  $H_2$ ?

Чтобы сделать выбор, нужно записать катодный процесс. Это восстановление катиона:

$$Mg^{2+} + 2e = Mg.$$

Обратите внимание: в процессе участвует катион  $Mg^{2+}$ , но выбор ответа б) будет ошибкой: спрашивается, что *выделится* на катоде, а не что восстанавливается на нем. Выделяется, конечно, металлический магний.

Ответ: а.

**3.** Что выделится на катоде при электролизе водного раствора хлорида магния  $M_gCl_2$ : а)  $M_g$ ; б)  $M_g^{2+}$ ; в)  $Cl_2$ ; г)  $H_2$ ?

В водном растворе конкурирующий катодный процесс – восстановление воды. Магний стоит левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений металлов. Значит, вода восстанавливается легче, чем магний:

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$$
.

На катоде при этом выделяется водород.

Ответ: г.

**4.** При электролизе водного раствора сульфата лития на одном из электродов выделяется газ тяжелее воздуха, без цвета и запаха. Какова молярная масса газа, выделяющегося на втором электроде?

Составим схему электролиза раствора сульфата лития:

$$Li_2SO_4 = 2Li^+ + SO_4^{2-}$$
.

Литий находится левее алюминия в электрохимическом ряду напряжений металлов. Следовательно, на катоде восстанавливается вода.

Сульфат-ион окисляется труднее, чем вода. Значит, на аноде окисляется вода.

Катод: 
$$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^- \mid 2$$
  
Анод:  $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+ \mid 1$   
 $2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2 \uparrow + O_2 \uparrow.$ 

В результате электролиза выделяются два газа, оба без цвета и запаха: водород и кислород. Но если водород легче воздуха, то кислород тяжелее воздуха. Значит, именно он упоминается в условии задачи. Следовательно, газ, выделяющийся на другом электроде, — водород. Его молярная масса 2 г/моль.

Ответ: 2 г/моль.

**5.** При электролизе водного раствора нитрата серебра с графитовыми электродами на аноде выделился кислород массой 8 г. Какая масса серебра выделилось на катоде?

Для решения этой задачи необязательно знать количественные закономерности электролиза, достаточно записать электродные процессы и суммарное уравнение реакции:

Катод: 
$$Ag^+ + e = Ag$$
 | ·4  
Анод:  $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$  | ·1  
 $4AgNO_3 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Ag + HNO_3 + O_2.$ 

Кислорода по условию выделилось 8 г. Это составляет 8/32, т. е. 0,25 моль. Серебра, согласно уравнению реакции, образуется в 4 раза больше, то есть  $0,25\cdot 4=1$  моль. Зная молярную массу серебра M=108 г/моль, вычислим массу серебра: она равна  $1\cdot 108=108$  г.

Ответ: 108 г.

**6.** Через раствор хлорида меди пропускали ток силой 100 А в течение 1 ч. Вычислите массы веществ, выделившихся на каждом электроде.

Запишем электродные процессы и суммарное уравнение реакции:

Катод: 
$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$
  $| \cdot 1$    
Анод:  $2Cl^{-} - 2e = Cl_{2}$   $| \cdot 1$ 

Для решения воспользуемся законом электролиза:

$$v = \frac{It}{nF}$$
,

не забывая, что в него входят величины с размерностью в системе СИ (т. е. часы необходимо перевести в секунды, 1 = 3600 c).

Количество вещества меди, согласно уравнению реакции, равно количеству вещества хлора и равно

$$v = \frac{100 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 1,865$$
 моль.

Это составит 1,865.64 = 119 г меди и 1,865.71 = 132 г хлора.

Ответ: 119 г меди и 132 г хлора.

7\*. Водный раствор гидроксида натрия подвергли электролизу при силе тока 10 A в течение 268 часов. Осталось 50 г 24%-ного раствора гидроксида натрия. Определите первоначальную концентрацию раствора.

Запишем схему электролиза:

Катод: 
$$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^- | 2$$
  
Анод:  $4OH^- - 4e = O_2 \uparrow + 2H_2O | 1$   
 $2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2 \uparrow + O_2 \uparrow.$ 

Масса конечного раствора 50 г, значит, масса оставшегося NaOH (она же исходная масса гидроксида натрия, поскольку NaOH не расходуется при электролизе):

$$m \text{ (NaOH)} = 50.24/100 = 12 \text{ }\Gamma.$$

Воспользуемся законом Фарадея (не забыв перевести часы в секунды):

$$v = \frac{It}{nF} \Rightarrow m = \frac{ItM}{nF}.$$

На катоде выделяется водород, M = 2 г/моль.

$$m(H_2) = \frac{10 \cdot 268 \cdot 3600 \cdot 2}{2 \cdot 96500} = 100 \text{ r.}$$

На аноде выделяется кислород, M = 32 г/моль.

$$m(O_2) = \frac{10 \cdot 268 \cdot 3600 \cdot 32}{4 \cdot 96500} = 800 \text{ r}.$$

Общая масса выделившихся веществ

$$m = 100 + 800 = 900 \text{ }\Gamma.$$

Масса исходного раствора

$$m (\text{ucx.p-pa}) = 900 + 50 = 950 \text{ }\Gamma.$$

Теперь найдем массовую долю гидроксида натрия в этом растворе:

$$\omega(\text{NaOH}) = 12/950 = 0,0126$$
, или 1,26%

Ответ: 1,26%.

**8\*.** При электролизе водного раствора калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты на аноде выделилась смесь газов с плотностью по гелию 12,17. Назовите неизвестную соль и напишите уравнение реакции электролиза.

При электролизе растворов солей карбоновых кислот на аноде происходит процесс:

$$2RCOO^{-} - 2e = R - R + 2CO_2$$

Таким образом, в полученной смеси на каждый моль алкана приходится 2 моля углекислого газа. Примем молярную массу алкана за X, тогда средняя молярная масса газовой смеси будет выражаться так:

$$\overline{M} = 0.33X + 0.67.44 = 0.33X + 29.48.$$

В свою очередь, ее можно рассчитать по плотности газовой смеси:

$$\overline{M} = D_{\text{He}} \cdot M(\text{He}) = 12,17.4 = 48,68.$$

Составим уравнение:

$$0.33X + 29.48 = 48.68$$
.

Отсюда X = 58, M(R) = 58/2 = 29 г/моль,  $R = C_2H_5$ , исходная соль —  $C_2H_5COOK$ .

Запишем схему электролиза:

Катод: 
$$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^-$$
 | 1   
 Анод:  $2C_2H_5COO^- - 2e = C_4H_{10} + 2CO_2$  | 1

$$2C_2H_5COOK + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 + 2KOH + C_4H_{10} + 2CO_2.$$

*Ответ*: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOK (пропионат калия).

#### Задачи для самостоятельного решения

- **1.** Можно ли подвергнуть электролизу водные растворы: а) спирта; б) сульфата бария; в) серной кислоты; г) кислорода; д) оксида алюминия;
- е) гидроксида лития; ж) водорода; з) гидроксида цинка; и) сахарозы;
- к) иодоводородной кислоты; л) поваренной соли; м) оксида кремния;
- н) азотной кислоты; о) фосфата алюминия; п) муравьиного альдегида;
- р) бромида магния; с) хлорида серебра; т) гидроксида бария; у) глюкозы;
- ф) аргона; х) кремниевой кислоты; ц) карбоната натрия?
- **2.** При электролизе расплавов каких веществ на аноде выделится водород: а) HCl; б) LiH; в) CH<sub>3</sub>COOH; г) CaH<sub>2</sub>?
- **3.** При электролизе расплавов каких веществ на аноде выделится водород: а)  $H_3PO_4$ ; б) NaH; в)  $MgH_2$ ;  $\Gamma$ ) KCl?
- **4.** Что выделится на аноде при электролизе расплава сульфида натрия  $Na_2S$ : a) Na; б)  $H_2$ ; в)  $S^{2-}$ ; г)  $Na^+$ ; д) S; e)  $O_2$ ?
- **5.** Что выделится на катоде при электролизе раствора бромида рубидия RbBr: a) Rb; б)  $H_2O$ ; в)  $Br_2$ ; г)  $Rb^+$ ; д)  $H_2$ ; е)  $Br^-$ ?
- **6.** Что выделится на аноде при электролизе раствора сульфата цинка ZnSO<sub>4</sub>: а) Zn; б) O<sub>2</sub>; в) SO<sub>2</sub>; г) Zn<sup>2+</sup>; д)  $H_2$ ; е) SO<sub>3</sub>?
- **7.** Что выделится на катоде при электролизе раствора нитрата никеля  $Ni(NO_3)_2$ : а) Ni; б)  $H_2O;$  в)  $O_2;$  г)  $Ni^{2+};$  д)  $H_2;$  е)  $NO_3^-?$
- **8.** Напишите схемы электролиза расплавов: а) KNO<sub>3</sub>, б) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в) Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, г) CaS.
- **9.** Изобразите схемы электролиза с инертными электродами водных растворов: а) бромида меди; б) нитрата серебра; в) иодида лития; г) сульфата железа (III); д) хлорной кислоты HClO<sub>4</sub>; е) гидроксида рубидия.
- **10.** Составьте схемы электролиза: а) водного раствора сульфата никеля с растворимым никелевым анодом; б) водного раствора сульфата хрома с растворимым хромовым анодом.
- **11.** При электролизе водного раствора хлорида бария на одном из электродов выделяется газ без цвета и запаха. Какова молярная масса газа, выделяющегося на втором электроде?

- **12.** При электролизе водного раствора бромида калия на одном из электродов выделяется газ без цвета и запаха. Какова молярная масса вещества, выделяющегося на втором электроде?
- **13.** При электролизе водного раствора нитрата натрия на одном из электродов выделяется газ легче воздуха, без цвета и запаха. Какова молярная масса вещества, выделяющегося на втором электроде?
- **14.** При электролизе раствора сульфата натрия получили 280 л кислорода (н. у.). Чему равна масса вещества, подвергшегося разложению электрическим током?
- **15.** При электролизе раствора нитрата магния получили 140 л кислорода (н. у.). Чему равна масса вещества, подвергшегося разложению электрическим током?
- **16.** Через раствор а) сульфата натрия; б) иодида натрия; в) нитрата серебра; г) бромида меди (II) пропускали ток силой 10 А в течение 5 ч. Вычислите массы веществ, выделившихся на каждом электроде.
- **17\*.** Почему натрий не получают электролизом водных растворов солей натрия? Как можно получить натрий с помощью электролиза?
- **18\*.** Можно ли получить железо электролизом водных растворов солей железа? Почему железо не получают таким способом?
- **19\*.** Вычислите напряжение разложения а) бромида цинка; б) бромида никеля; в) бромида марганца; г) бромида железа (II) в стандартных условиях, если  $E^0(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,087$  В. Как изменится напряжение разложения, если от бромидов перейти к иодидам?  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,536$  В.
- $20^*$ . При электролизе  $1000~\rm f$  5 %-ного раствора нитрата натрия на аноде выделилось  $80~\rm n$  кислорода, измеренного при температуре  $25^{\circ}\rm C$  и давлении  $930~\rm mm$  рт. ст. Рассчитайте процентную концентрацию нитрата натрия после проведения электролиза.
- **21\*.** Электролиз 470 г 8 %-ного раствора нитрата меди (II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 19,6 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.
- 22\*. При проведении электролиза водного раствора сульфата меди, который длился 12 ч 30 мин, силу тока поддерживали постоянной. Через 50 мин с момента начала электролиза на катоде началось выделение газа. Определить массовое содержание соли в исходном растворе, если за время электролиза масса раствора уменьшилась в 1,778 раза.

# Основные классы неорганических соединений

#### 11.1. Оксилы

**Оксиды** — соединения, образованные атомами двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления -2.

К оксидам относятся все соединения элементов с кислородом, например,  $Fe_2O_3$ ,  $P_4O_{10}$ , кроме содержащих атомы кислорода, связанные химической связью друг с другом (пероксиды, надпероксиды, озониды), например:  $Na_2O_2$  — пероксид натрия: Na - O - O - Na,  $KO_2$  — надпероксид калия:  $K^+[O==O]^-$ ,  $KO_3$  — озонид калия:  $K^+[O==O]^-$  и соединения фтора с кислородом ( $OF_2$ ,  $O_2F_2$ ), которые следует называть не *оксидами фтора*, а *фторидами кислорода*, т. к. степень окисления кислорода в них  $OF_2 = OF_2 = OF_2$ 

#### 11.1.1. Физические свойства оксидов

Температуры плавления и кипения оксидов меняются в очень широком интервале. При комнатной температуре они, в зависимости от типа кристаллической решётки, могут находиться в различных агрегатных состояниях. Это определяется природой химической связи в оксидах, которая может быть ионной или ковалентной полярной.

В газообразном и жидком состояниях при комнатной температуре находятся оксиды, образующие молекулярные кристаллические решётки. С увеличением полярности молекул температуры плавления и кипения повышаются (табл. 26).

**Таблица 26** Температуры плавления и кипения некоторых оксидов (давление 101,3 кПа)

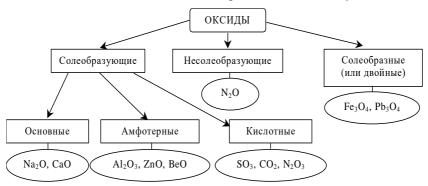
	$CO_2$	CO	$SO_2$	ClO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O
Тпл., °С	-78 ( <i>Т</i> возгонки)	-205	-75,46	-59	16,8	-93,4	0
Ткип., °С		-191,5	-10,1	9,7	44,8	87	100

Оксиды, образующие ионные кристаллические решётки, например, CaO, BaO и др., являются твёрдыми веществами, имеющими очень высокие температуры плавления (>1000°C).

В некоторых оксидах связи ковалентные полярные. Они образуют кристаллические решётки, где атомы элемента связаны несколькими «мостиковыми» атомами кислорода, образуя бесконечную трёхмерную сеть, например,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , BeO и эти оксиды тоже имеют очень высокие температуры плавления.

# 11.1.2. Классификация оксидов по химическим свойствам

По химическим свойствам оксиды разделяются на следующие типы:



Несолеобразующими называются оксиды, которым не соответствуют ни кислоты, ни основания.

Солеобразными оксидами называются двойные оксиды, в состав которых входят атомы одного металла в разных степенях окисления.

Металлы, проявляющие в соединениях несколько степеней окисления, образуют двойные, или солеобразные оксиды. Например,  $Pb_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$  (формулы этих оксидов могут быть записаны также в виде  $2PbO\cdot PbO_2$ ;  $FeO\cdot Fe_2O_3$ ;  $MnO\cdot Mn_2O_3$  соответственно).

Например,  $Fe_3O_4$  или  $FeO\cdot Fe_2O_3$ : он представляет собой основный оксид FeO? химически связанный с амфотерным оксидом  $Fe_2O_3$ , который в данном случае проявляет свойства кислотного оксида. И  $Fe_3O_4$  формально можно рассматривать как соль, образованную основанием  $Fe(OH)_2$  и кислотой  $[HFeO_2]$ , которая не существует в природе:

$$Fe(OH)_2 + 2[HFeO_2] = \underbrace{Fe(FeO_2)_2}_{Fe_3O_4} + 2H_2O.$$

От гидрата оксида свинца (IV), как от кислоты, и  $Pb(OH)_2$ , как основания, могут быть получены два двойных оксида  $-Pb_2O_3$  и  $Pb_3O_4$  (сурик),

которые можно рассматривать как соли. Первый является свинцовой солью **метасвинцовой кислоты**  $(H_2PbO_3)$ , а второй – **ортосвинцовой кислоты**  $(H_4PbO_4)$ .

Среди оксидов, особенно среди оксидов d-элементов, много соединений переменного состава (бертоллиды), содержание кислорода в которых не соответствует стехиометрическому составу, а изменяется в довольно широких пределах, например, состав оксида титана (II) ТіО изменяется в пределах  $TiO_{0.65} - TiO_{1.25}$ .

**Солеобразующими оксидами** называются оксиды, которые образуют соли. Оксиды этого типа делятся на три класса: **основные**, **амфотерные** и **кислотные**.

**Основными оксидами** называются оксиды, элемент которых при образовании соли или основания становится катионом.

**Кислотными оксидами** называются оксиды, элемент которых при образовании соли или кислоты входит в состав аниона.

**Амфотерными оксидами** называются оксиды, которые в зависимости от условий реакции могут проявлять как свойства кислотных, так и свойства основных оксидов.

При образовании солей степени окисления элементов, образующих оксиды, *не изменяются*, например:

$$\overset{+2}{\text{Ca}}\text{O} + \overset{+4}{\text{C}}\text{O}_2 = \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{+4}{\text{C}}\text{O}_3$$
.

Если при образовании соли происходит изменение степеней окисления элементов, образующих оксиды, то получившуюся соль следует отнести к соли другой кислоты или другого основания, например:

$$2 \stackrel{+2}{\text{FeO}} + 4 \stackrel{+6}{\text{S}} O_3 \stackrel{t}{=} \stackrel{+3}{\text{Fe}_2} (\stackrel{+3}{\text{S}} O_4)_3 + \stackrel{+4}{\text{S}} O_2.$$

 $Fe_2(SO_4)_3$  представляет собой соль образованную серной кислотой и гидроксидом железа (III) –  $Fe(OH)_3$ , которому соответствует оксид  $Fe_2O_3$ .

$$2 \text{ KOH} + 2 \overset{+4}{\text{N}} \overset{+3}{\text{O}}_2 = \overset{+5}{\text{K}} \overset{+5}{\text{N}} \overset{+5}{\text{O}}_3 + \overset{+}{\text{H}}_2 \text{O}.$$

Образовавшиеся соли являются солями азотистой (  $\dot{H}\,\dot{N}\,O_2$  ) и азотной (  $\dot{H}\,\dot{N}\,O_3$  ) кислот, которым соответствуют оксиды  $\dot{N}_2^{+3}\,O_3$  и  $\dot{N}_2^{+5}\,O_5$  .

# 11.1.3. Закономерности изменения свойств оксидов

Увеличение степени окисления элемента и уменьшение радиуса его иона (при этом происходит уменьшение эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода  $-\delta_0$ ) делают оксид более кислотным. Это и объясняет закономерное изменение свойств оксидов от основных к амфотерным и далее к кислотным (табл. 27).

а) B одном периоде при увеличении порядкового номера происходит усиление кислотных свойств оксидов и увеличение силы соответствующих им кислот.

$Na_2O$	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$P_4O_{10}$	$SO_3$	$Cl_2O_7$	
основный	основный	амфотерный	кислотный	кислотный	кислотный	кислотный	
оксид,	оксид,	оксид,	оксид, очень	оксид,	оксид,	оксид, очень	
сильное	слабое	амфотерный	слабая	кислота	сильная	сильная	
основание	основание	гидроксид	кислота	средней силы	кислота	кислота	

**Таблица 27** Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от эффективного заряда на атоме кислорода

Оксид	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Эффективный заряд, $\delta_{\rm O}$	-0,81	-0,42	-0,31	-0,23	-0,13	-0,06	-0,01
Кислотно-основные свойства оксида	Основный	Основный	Амфо- терный	Кислотный			

б) B главных подгруппах периодической системы при переходе от одного элемента к другому сверху вниз наблюдается усиление основных свойств оксидов:

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	RaO
амфотерный	основный	основный	основный	основный	основный

увеличение силы соответствующих оснований

Таблица 28 Зависимость кислотно-основных свойств от степени окисления металлов

-2 Cr O основный оксид	$\overset{^{+3}}{\mathrm{Cr_2}}\mathrm{O_3}$ амфотерный оксид	-	$\operatorname{Cr}^{+6}\operatorname{O}_3$ кислотный оксид	-
<sup>+2</sup> FeO <i>основный</i> <i>оксид</i>	${{ {\rm Fe}_2^{+3}  O_3}}$ амфотерный оксид	_	_	_
<sup>+2</sup> Mn O основный оксид	Мп <sub>2</sub> О <sub>3</sub> амфотерный оксид с преобладанием основных свойств	Мп O <sub>2</sub> амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств	<sup>+6</sup> Mn O <sub>3</sub> кислотный оксид	<sup>+7</sup> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> кислотный оксид

в) При повышении степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства оксида и ослабевают основные (табл. 28).

# 11.1.4. Способы получения оксидов

Оксиды могут быть получены в результате различных химических реакций.

**1°.** При взаимодействии простых веществ (за исключением золота, платины и инертных газов) с кислородом:

$$S + O_2 = SO_2;$$
  
 $2Ca + O_2 = 2CaO;$   
 $4Li + O_2 = 2Li_2O.$ 

При горении других *щелочных* металлов в кислороде образуются пероксиды:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

или надпероксиды:

$$K + O_2 = KO_2$$
.

Оксиды этих металлов могут быть получены при взаимодействии пероксида (или надпероксида) с соответствующим металлом:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

или при термическом их разложении:

$$2BaO_2 \stackrel{t}{=} 2BaO + O_2.$$

- **2°.** В результате горения бинарных соединений в кислороде:
- а) обжиг халькогенидов:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow;$$
 
$$2CuSe + 3O_2 = 2CuO + 2SeO_2;$$
 
$$4CuFeS_2 + 13O_2 = 4CuO + 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow;$$

б) горение гидридов и фосфидов:

$$\begin{split} 4PH_3 + 8O_2 &= P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4;\\ CS_2 + 3O_2 &= CO_2 + 2SO_2;\\ 2Ca_3P_2 + 8O_2 &= 6CaO + P_4O_{10}. \end{split}$$

- 3°. При термическом разложении солей:
- а) карбонатов:

$$CaCO_3 \stackrel{t}{=} CaO + CO_2 \uparrow$$
.

Карбонаты щелочных металлов (за исключением карбоната лития) плавятся без разложения.

б) нитратов:

$$2Cu(NO_3)_2 \stackrel{t}{=} 2CuO + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow.$$

в) Если соль образована катионом металла, проявляющим переменные степени окисления, и анионом кислоты, обладающей окислительными свойствами, то могут образоваться оксиды с другими степенями окисления элементов, например,

$$4Fe(NO_3)_2 \stackrel{f}{=} 2Fe_2O_3 + 8NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow;$$
  

$$2FeSO_4 \stackrel{f}{=} Fe_2O_3 + SO_2 \uparrow + SO_3 \uparrow;$$
  

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \stackrel{f}{=} N_2 \uparrow + 4H_2O + Cr_2O_3.$$

**4°.** Термическое разложение оснований и кислородсодержащих кислот приводит к образованию оксида и воды:

$$H_2SO_3 \stackrel{f}{=} SO_2 \uparrow + H_2O;$$
  
 $SiO_2 \cdot xH_2O \stackrel{f}{=} SiO_2 + xH_2O;$   
 $Ca(OH)_2 \stackrel{f}{=} CaO + H_2O.$ 

Гидроксиды щелочных металлов плавятся без разложения.

- **5°.** Если химический элемент в своих соединениях проявляет различные степени окисления и образует несколько оксидов, то:
- а) при окислении низших оксидов можно получить оксиды, в которых соответствующий элемент находится в более высокой степени окисления:

$$\begin{aligned} &4\text{FeO} + O_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3; \\ &2\text{NO} + O_2 = 2\text{NO}_2; \\ &2\text{NO}_2 + O_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2; \\ &2\text{SO}_2 + O_2 \underbrace{\stackrel{f}{=}}_{V_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3; \end{aligned}$$

б) и, аналогично, при восстановлении высших оксидов можно получить низшие оксиды:

$$Fe_2O_3 + CO \stackrel{t}{=} 2FeO + CO_2.$$

**6°.** Некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, могут при высокой температуре вытеснять водород из воды. При этом также образуется оксид металла:

$$Fe + H_2O = FeO + H_2$$
 (t>570°C).

**7°.** При нагревании солей с кислотными оксидами. Направление реакции в этом случае зависит от относительной летучести оксидов — менее летучий оксид вытесняет более летучий оксид из соли:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \stackrel{t}{=} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow;$$
  
 $2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \stackrel{t}{=} 6CaSiO_3 + P_4O_{10};$   
 $2Na_2SO_4 + 2B_2O_3 \stackrel{t}{=} 4NaBO_2 + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow;$   
 $4NaNO_3 + 2Al_2O_3 \stackrel{t}{=} 4NaAlO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$ 

**8°.** При взаимодействии металлов с кислотами-окислителями происходит частичное восстановление кислотообразующего элемента с образованием оксида:

$$Cu + 2H_2SO_{4, \text{ KOHII.}} = CuSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O;$$
  
 $Zn + 4HNO_{3, \text{ KOHII.}} = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O.$ 

9°. При действии водоотнимающих веществ на кислоты или соли:

$$\begin{split} &4HNO_3 + P_4O_{10} = (HPO_3)_4 + 2N_2O_5;\\ &2KMnO_4 + H_2SO_{4, \text{ KOHII.}} = K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O;\\ &2KClO_4 + H_2SO_{4, \text{ KOHII.}} = K_2SO_4 + Cl_2O_7 + H_2O. \end{split}$$

**10°.** При взаимодействии солей слабых неустойчивых кислот с растворами сильных кислот:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 \uparrow + H_2O.$$

### 11.1.3. Химические свойства оксилов

### К основным оксидам относятся:

- оксиды всех металлов главной подгруппы первой группы (щелочные металлы Li Fr),
- главной подгруппы второй группы, начиная с магния (Mg Ra) и
- оксиды переходных металлов в низших степенях окисления, например, MnO, FeO.
- **1°.** Оксиды наиболее активных металлов (щелочных и щелочноземельных, начиная с кальция) при *обычных* условиях непосредственно взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды, которые являются сильными, растворимыми в воде основаниями *щелочами*, например:

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2;$$
  
 $Na_2O + H_2O = 2NaOH.$ 

2°. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соли:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$
.

**3°.** Также к образованию соли приводит взаимодействие их с кислотными оксидами:

$$Na_2O_{(TB.)} + CO_{2(\Gamma a3)} = Na_2CO_3;$$
  
 $CaO_{(TB.)} + SO_{3(K.)} = CaSO_4;$ 

$$CaO_{(TB.)} + SiO_{2(TB.)} \stackrel{t}{=} CaSiO_3.$$

Большинство оксидов неметаллов являются **кислотными оксидами** ( $CO_2$ ,  $SO_3$ ,  $P_4O_{10}$  и др.). Оксиды переходных металлов в высоких степенях окисления проявляют преимущественно также свойства кислотных оксидов, например:  $CrO_3$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $V_2O$ .

 Кислотные оксиды реагируют с водой с образованием соответствующих кислот:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4;$$
  
 $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4.$ 

Некоторые оксиды, например,  $SiO_2$ ,  $MoO_3$  и др. с водой непосредственно не взаимодействуют, и соответствующие им кислоты могут быть получены косвенным путем:

$$(x-1)$$
 H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 2HCl = 2NaCl + SiO<sub>2</sub>· $x$ H<sub>2</sub>O  $\downarrow$ ;  
Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + 2HCl = 2NaCl + H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>  $\downarrow$ .

**2°.** Взаимодействие кислотных оксидов с основными оксидами приводит к образованию солей:

$$SO_2 + Na_2O = Na_2SO_3;$$
  
 $SiO_2 + CaO \stackrel{t}{=} CaSiO_3.$ 

3°. Также к образованию солей ведет реакция кислотного оксида с основанием.

$$Cl_2O + 2NaOH = 2NaClO + H_2O.$$

Если кислотный оксид является ангидридом многоосновной кислоты, то в зависимости от относительных количеств основания и кислотного оксида, участвующих в реакции, возможно образование средних

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

или кислых солей

$$CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow = Ca(HCO_3)_{2 p-p}$$
.

**4°.** Малолетучие оксиды вытесняют летучие оксиды из солей при нагревании:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \stackrel{t}{=} Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$
.

**Амфотерные оксиды** имеют двойственную реакционную способность.

Амфотерность (от греч. ἀμφότεροι «и тот и другой, двоякий») — способность химических соединений (оксидов, гидроксидов, аминокислот) проявлять как кислотные, так и основные свойства, в зависимости от свойств второго реагента, участвующего в реакции.

Одно и то же вещество (например, ZnO), реагируя с сильной кислотой или кислотным оксидом, проявляет свойства *основного оксида*:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O;$$
  
 $ZnO + SO_3 = ZnSO_4,$ 

а при взаимодействии с сильным основанием или основным оксидом – свойства кислотного оксида:

$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$$
 (в водном растворе);  $ZnO + CaO \stackrel{t}{=} CaZnO_2$  (при сплавлении).

Амфотерные оксиды способны вытеснять летучие оксиды из солей:

$$K_2CO_3 + ZnO \stackrel{t}{=} K_2ZnO_2 + CO_2 \uparrow$$
.

Оксиды могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, приводящих к изменению степени окисления данного элемента:

**1°. Восстановление оксидов.** Восстановители (C, CO,  $H_2$ , CH<sub>4</sub>, и др., активные металлы, такие как Mg, Al) при нагревании восстанавливают многие элементы из оксидов до простых веществ:

$$ZnO + C \stackrel{f}{=} Zn + CO\uparrow;$$
  
 $WO_3 + 3H_2 \stackrel{f}{=} W + 3H_2O\uparrow;$   
 $3CuO + 2NH_3 \stackrel{f}{=} 3Cu + N_2 \uparrow + 3H_2O\uparrow;$   
 $P_4O_{10} + 10C \stackrel{f}{=} P_4 + 10CO\uparrow;$   
 $9CuO + 2CH_3NH_2 \stackrel{f}{=} 9Cu + N_2 \uparrow + 2CO_2 \uparrow + 5H_2O\uparrow;$   
 $CuO + CO \stackrel{f}{=} Cu + CO_2 \uparrow;$   
 $Cr_2O_3 + 2AI \stackrel{f}{=} 2Cr + Al_2O_3;$   
 $SiO_2 + 2Mg \stackrel{f}{=} Si + 2MgO;$   
 $2NO_2 + 4Cu \stackrel{f}{=} 2N_2 \uparrow + 4CuO;$   
 $CO_2 + 2Mg \stackrel{f}{=} C + 2MgO.$ 

**2°. Окисление оксидов.** Оксиды элементов, проявляющих переменные степени окисления, могут участвовать в реакциях, приводящих к повышению степени окисления данного элемента:

$$\overset{+3}{\text{Cr}_2}\text{O}_3 + 4\text{NaOH} + 3\text{NaNO}_3 \xrightarrow[cnлa\ B]{t} 2 \text{Na}_2 \overset{+6}{\text{Cr}}\text{O}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}^{\uparrow};$$
 
$$3 \overset{+2}{\text{PbO}} + \text{KClO}_3 \xrightarrow[cnra\ B]{t} \overset{+3}{\text{E}} \text{O}_2 + \text{KCl};$$
  $\overset{+3}{\text{Fe}_2}\text{O}_3 + 4\text{KOH} + 3\text{KNO}_3 \xrightarrow[cnra\ B]{t} \overset{t}{\text{E}} \text{O}_3 & 3\text{KNO}_2 + 2\text{K}_2 \overset{+6}{\text{FeO}}_4 + 2\text{H}_2\text{O}^{\uparrow};$   $\overset{+6}{\text{феррат кашя}} \text{Kaus}$ 

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2^{+3} \, \text{O}_3 \, + 3 \text{Cl}_2 + 10 \text{KOH}_{\text{KOHII.}} &\stackrel{t}{=} 2 \, \text{K}_2 \, \text{Fe} \, \text{O}_4 \, + 6 \text{KCl} + 5 \text{H}_2 \text{O} \uparrow; \\ 2 \, \text{NO} \, + \text{O}_2 &= 2 \, \text{NO}_2 \,; \\ 2 \, \text{NO}_2 + \text{O}_3 &= \, \text{N}_2^{+5} \, \text{O}_5 \, + \text{O}_2. \end{aligned}$$

**3°. Пассивация оксидов.** Термическое разложение гидроксидов при высоких температурах (> 1000°C) приводит к получению оксидов в химически малоактивной форме. Оксиды, полученные таким путем, не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. Перевести их в растворимое состояние можно только лишь сплавлением с кислыми солями или щелочами. Примером могут служить оксиды алюминия, хрома, титана.

### 11.2. Кислоты и основания

# 11.2.1. Теории кислот и оснований

**1.** На основании **теории электролитической диссоциации**, предложенной шведским физико-химиком Сванте Аррениусом, можно дать следующие определения кислотам и основаниям:

**Кислоты** — электролиты, которые при диссоциации в водных растворах, в качестве катионов дают *только* катионы водорода (гидроксония —  $H_3O^+$ ) и анионы кислотного остатка.

Например:

$$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$$
.

**Основания** – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов дают *только анионы гидроксила* (OH<sup>-</sup>) и катионы.

Например:

$$KOH = K^+ + OH^-$$

**2. Протолитическая теория кислот и оснований** была разработана в 1928–29 гг. Брёнстедом<sup>88</sup> и Лоури<sup>89</sup>. Согласно данной теории:

Кислота рассматривается как донор катионов водорода.

<sup>88</sup> Йоханнес Николаус Брёнстед (22.021879 – 17.12.1947) – датский физико-химик, профессор Копенгагенского университета. Основные работы посвящены химии растворов, химической кинетике и катализу.

<sup>89</sup> Томас Мартин Лоури (26.10.1874 – 02.11.1936) – британский физико-химик, профессор Кембриджского университета. Основные работы посвящены химии растворов, оптической активности органических веществ, изучению фазовых диаграмм.

HAn 
$$\longrightarrow$$
 H<sup>+</sup> + An<sup>-</sup>.

Кислоты могут быть:

- а) молекулярными:  $HCl = H^+ + Cl^-$ ;
- б) катионными:  $NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H^+$ ;

Основание рассматривается как акцептор катионов водорода.

$$B + H^+ \longrightarrow BH^+$$
.

Основания делятся на:

- а) молекулярные:  $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_{4}^+$ ;
- б) анионные:  $OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$ ; в) катионные:  $AlOH^{2+} + H^+ \longrightarrow Al^{3+} + H_2O$ .

Амфотерные вещества (амфолиты) – это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:

$$H_2PO_4^- \longrightarrow H^+ + HPO_4^{2-};$$
  
 $H_2PO_4^- + H^+ \longrightarrow H_3PO_4$ 

и нейтральными:

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-;$$
  
 $H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+.$ 

Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары:

Кислотно-основной процесс сопряженных кислот и оснований может быть выражен общей схемой:

$$AH + B \implies BH^+ + A^-$$

где AH,  $BH^+$  – кислоты; B,  $A^-$  – основания.

Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион гидроксония Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>.

Понятие «кислота» в протолитической и электролитической теориях совпадает, однако понятие «основание» охватывает более широкий круг соединений: основаниями могут быть вещества, которые не имеют анионов ОН-, например, NH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, и др.

3. В 1926 г. Гилберт Льюис $^{90}$  предложил электронную теорию кислот и оснований.

По его теории к кислотам относятся вещества, являющиеся акцепторами электронной пары, а к основаниям – донорами электронной пары.

Отличительным признаком этой теории является то, что кислота и основание взаимодействуют друг с другом с образованием связи по донорно-акцепторному механизму:

 $<sup>^{90}</sup>$  Гилберт Ньютон Льюис (23.10.1875 – 23.03.1946) – американский физикохимик, профессор Калифорнийского университета в Бёркли. Основные работы посвящены термодинамике, химии растворов, фотохимии.

$$\square A + : B \longrightarrow A : B$$

где  $\Box A$  – кислота, :B – основание, A : B – кислотно-основный комплекс (продукт нейтрализации).

В результате приобретения атомом, ответственным за кислотные свойства, электронной пары часто возникает завершённая электронная конфигурация. В отличие от электролитической и протолитической теорий, к кислотам относят и соединения, не содержащие водород (апротонные кислоты). Например:

$$: NH_3 + \square BF_3 \implies NH_3BF_3.$$

□ВF<sub>3</sub> является кислотой.

**Таблица 29** Некоторые примеры «реакций нейтрализации»

Кислота	Основание	Кислотно-основный комплекс	
H <sup>+</sup>	OH-	H <sub>2</sub> O	
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
AlCl <sub>3</sub>	Cl-	[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	
Zn(OH) <sub>2</sub>	2OH-	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	
BF <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	$BF_3\cdot NH_3$	
BF <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	$(C_2H_5)O \cdot BF_3$	
SbCl <sub>5</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	SbCl <sub>5</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	
$\mathrm{Ag}^{\scriptscriptstyle +}$	2CN-	$[Ag(CN)_2]^+$	

Понятие «основание» в теориях Брёнстеда-Лоури и Льюиса совпадает, однако понятие «кислота» в электронной теории охватывает, кроме протона, более широкий круг частиц, способных акцептировать электронную пару.

Растворение кислот Льюиса в ионизирующих растворителях (например, в H<sub>2</sub>O) приводит к росту концентрации ионов водорода (катионов *гидроксония*):

$$\begin{aligned} AlCl_3 + 2H_2O & & \longleftarrow & Al(OH)Cl_2 + H_3O^+ + Cl^-; \\ SO_3 + 2H_2O &= H_3O^+ + & HSO_4^- \,. \end{aligned}$$

Растворение оснований Льюиса в воде приводит к увеличению концентрации анионов  $OH^-$ :

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-;$$
  
 $(CH_3)NH_2 + H_2O \longrightarrow (CH_3)NH_3^+ + OH^-.$ 

Кислотные свойства ортоборной кислоты  $H_3BO_3$  обусловлены не электролитической диссоциацией этого соединения, а образованием катионов гидроксония ( $H_3O^+$ ) по реакции:

$$H_3BO_3 + 2H_2O \implies [B(OH)_4]^- + H_3O^+.$$

### 11.2.2. Классификация кислот

Здесь будут рассмотрены соединения, являющиеся кислотами с позиции электролитической теории.

Классификация кислот может быть проведена по различным признакам.

**1°.** Кислоты неорганические (HNO<sub>3</sub>,  $H_2SO_4$  и др.) и органические (CH<sub>3</sub>COOH,  $C_2O_4H_2$  и др.). Далее в этом разделе будем рассматривать неорганические кислоты.

# 2°. По содержанию кислорода в кислотном остатке:

- а) **бескислородные**  $H_nX$ , где X галоген, халькоген или неорганический радикал типа CN, NCS и др. Например, HCl,  $H_2S$ , HCN.

Пиросерная кислота

Метафосфорная кислота

Оксокислоты характерны для многих химических элементов, особенно для элементов в высоких степенях окисления (+3 и выше).

### 3°. По основности.

**Основность кислот** — число ионов водорода, которые *отщепляются* от молекулы кислоты при ее диссоциации или *обмениваются* на катионы металла при взаимодействии кислоты с основанием или с металлом.

По основности кислоты делятся на одноосновные (HNO<sub>3</sub>, HCl) двухосновные ( $H_2SO_4$ ), трёх- ( $H_3PO_4$ ) и т. д.

Преимущественно в оксокислотах атомы водорода связаны с атомами кислорода, а не с центральным атомом аниона. Именно эти атомы водорода и отщепляются при диссоциации кислоты в водном растворе с образованием катионов гидроксония  $(H_3O^+)$  и принимают участие в реакции нейтрализации, т. е. определяют основность кислоты. Для

неорганических кислот, как правило, общее число атомов водорода в молекуле соответствует основности кислоты, но это не всегда так.

В некоторых кислотах есть атомы водорода, связанные непосредственно с атомом кислотообразующего элемента, такие атомы водорода не обмениваются на ион металла, т. е. не определяют основность кислоты.

$$^{+5}_{\mathrm{H_3PO_4}}$$
  $^{+3}_{\mathrm{H_3PO_3}}$   $^{+1}_{\mathrm{H_3PO_2}}$   $^{-1}_{\mathrm{H_3PO_2}}$   $^{-1}_$ 

Для органических кислот общее число атомов водорода в молекуле в подавляющем большинстве случаев *не соответствует основности кислоты*. Основность органических кислот определяется числом карбоксильных групп в молекуле, например,

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато и могут образовывать несколько рядов солей, например, серная кислота – двухосновная, диссоциирует по двум ступеням:

$$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^- \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$
, образует два ряда солей: *сульфаты* ( $SO_4^{2-}$ ), например,  $Na_2SO_4$  – сульфат натрия, и *гидросульфаты* ( $HSO_4^-$ ), например,  $NaHSO_4$  – гидросульфат

натрия, и  $\it гидросульфаты$  (HSO<sub>4</sub>-), например, NaHSO<sub>4</sub> – гидросульфат натрия или кислый сульфат натрия.

**4°. По силе кислот.** Качественно силу кислот можно оценить по правилу Полинга: если представить формулу оксокислоты в общем виде  $H_n \ni O_m$ , то по разности (m-n) можно оценить силу кислоты – у какой кислоты она больше, та кислота и сильнее:

m-n=0 – кислота очень слабая (HClO);

m-n=1 – кислота слабая (HClO<sub>2</sub>);

m-n=2 – кислота сильная (HClO<sub>3</sub>);

m-n=3 – кислота очень сильная (HClO<sub>4</sub>).

Для многоосновных кислот для каждой ступени диссоциации можно записать свою константу ионизации, причем, как правило, каждая последующая константа меньше предыдущей на несколько порядков:

$$K_1 >> K_2 >> K_3$$

(например, для фосфорной кислоты  $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ ).

Замена одного атома кислорода в оксокислоте на атом фтора ведет к резкому увеличению силы кислоты. Примером может служить фторсульфоновая кислота  $HSO_3F$ . Такие кислоты получили название *суперкислот*. К этому же классу кислот относятся и кислоты с комплексным анионом, например  $HSbF_6$ .

- **5°. По устойчивости.** Некоторые оксокислоты существуют только в водных разбавленных растворах и являются термически неустойчивыми. Получить их в индивидуальном виде невозможно, например  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ , HCIO,  $HCIO_2$ . В то же время есть устойчивые к нагреванию кислоты, например, серная  $H_2SO_4$  ( $t_{\text{кип.}} = 296,5^{\circ}C$ ).
- **6°. По растворимости** кислоты делятся на растворимые, такие как  $HNO_3, H_3PO_4,$  и нерастворимые в воде  $-SiO_2 \cdot xH_2O, H_2MoO_4$ .
- **7°. По соотношению воды и кислотного оксида.** По этому признаку кислоты делятся на **орто-, пиро-, мета-кислоты** и **кислоты переменного состава.**

К орто-кислотам относятся кислоты, в которых отношение воды и кислотного оксида превышает 1. К таким кислотам относятся ортофосфорная  $H_3PO_4$  [ $\nu(H_2O):\nu(P_2O_5)=3:1$ ].

В мета-кислотах это отношение равно 1 – например, метафосфорная кислота  $HPO_3$  [ $\nu(H_2O):\nu(P_2O_5)=1:1$ ]. К этим же кислотам относятся азотная, серная и многие другие.

Пиро-кислоты получаются в результате отщепления воды при нагревании орто-кислот:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O^{\uparrow}$$

или растворением кислотного оксида в кислоте:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$
.

Свои названия эти кислоты получили от греческого слова pyr – «огонь». В некоторых кислотах отношение воды и кислотного оксида зависит от способа получения, например,  $x\mathrm{SiO}_2\cdot y\mathrm{H}_2\mathrm{O},\ x\mathrm{TiO}_2\cdot y\mathrm{H}_2\mathrm{O},\ x\mathrm{SnO}_2\cdot y\mathrm{H}_2\mathrm{O}.$  Чаще всего они встречаются в виде коллоидных растворов.

## 11.2.3. Способы получения кислот

Бескислородные кислоты могут быть получены:

а) взаимодействием простых веществ с водородом:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl;$$
  
 $H_2 + S = H_2S;$ 

б) при горении органических галогенсодержащих соединений

$$2CH_3Cl + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 2HCl;$$

в) при реакции алканов с галогенами:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h \nu} CH_3Cl + HCl.$$

**Кислородсодержащие кислоты** чаще всего получают растворением кислотного оксида в воде (если кислота растворима в воде):

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
.

В случае, если кислота нерастворима в воде, этот способ неприменим, например:

$$SiO_2 + H_2O \neq$$
;  
 $WO_3 + H_2O \neq$ .

Практически все кислоты могут быть получены одним из способов, приведенных ниже.

- **1°.** Взаимодействие между солью и кислотой приводит к образованию новой соли и новой кислоты, если между солью и кислотой не протекает окислительно-восстановительная реакция, например:
  - а) Вытеснение слабых кислот сильными:

$$NaCN + HCl = NaCl + HCN^{\uparrow}$$
.

б) Вытеснение летучей кислоты из ее солей менее летучей кислотой. Для этих целей часто используют серную кислоту, так как она обладает целым рядом необходимых для этого свойств: кислота сильная, термически устойчивая, малолетучая:  $t_{\text{кип.}}(H_2SO_4) = 296,5^{\circ}\text{C}$ .

$$NaCl_{TB} + H_2SO_{4 \text{ KOHII}} = NaHSO_4 + HCl^{\uparrow};$$
  
 $NaHSO_4 + NaCl \stackrel{f}{=} Na_2SO_4 + HCl^{\uparrow}.$ 

Серная кислота при нагревании способна вытеснять из солей более сильные кислоты, даже такую как хлорную – самую сильную из всех кислородных кислот:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \stackrel{t}{\underset{\textit{eakyym}}{\overset{t}{=}}} KHSO_4 + HClO_4 \uparrow.$$

Однако, используя серную кислоту для этих целей, необходимо учитывать и другие свойства этой кислоты, ограничивающие ее применение. Концентрированная серная кислота является достаточно сильным окислителем, поэтому ее нельзя использовать для получения

таких кислот как HBr, HI,  $H_2S$ , кислотообразующие элементы которых она может перевести в другие степени окисления, например:

$$8HI_{TB} + H_2SO_{4 \text{ KOHII}} = 4I_2 + H_2S^{\uparrow} + 4H_2O.$$

В этом случае можно использовать нагревание соли с фосфорной кислотой, которая не проявляет окислительные свойства:

$$NaBr + H_3PO_4 \stackrel{t}{=} NaH_2PO_4 + HBr^{\uparrow}$$
.

Кроме того, концентрированная серная кислота обладает достаточно сильными водоотнимающими свойствами, что может привести к разложению кислоты, вытесняемой из соли, за счет диспропорционирования центрального атома:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O_4$$

либо к образованию неустойчивого кислотного оксида, разложение которого может происходить со взрывом:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + Mn_2O_7;$$
  
 $Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3/2 O_2.$ 

в) Образование одного нерастворимого продукта:

$$\begin{split} AgNO_3 + HCl &= AgCl \downarrow + HNO_3; \\ Ba(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 &= BaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4; \\ Na_2SiO_3 + 2HCl + (x-1) H_2O &= 2NaCl + SiO_2 \cdot xH_2O \downarrow. \end{split}$$

**2°.** Взаимодействие солей, гидролиз которых идет практически до конца, с водой:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow.$$

3°. Гидролиз галогенангидридов кислот:

$$PBr_5 + H_2O = POBr_3 + 2HBr^{\uparrow};$$
 $POBr_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HBr^{\uparrow};$ 
 $SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl^{\uparrow};$ 
 $xлорид сульфурила + 2O = SO_2^{\uparrow} + 2HCl^{\uparrow};$ 
 $xлорид тионила$ 

$$COCl_2 + H_2O = CO_2\uparrow + 2HCl\uparrow.$$
 фосген горячая

**4°.** Окисление неметаллов азотной кислотой:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO^{\uparrow};$$
  
 $S + 2HNO_{3 \text{ KOHIL}} \stackrel{t}{=} H_2SO_4 + 2NO^{\uparrow}.$ 

**5°.** Окисление кислотообразующего элемента до более высокой степени окисления:

$$\begin{split} H_3PO_3 + H_2O_2 &= H_3PO_4 + H_2O;\\ 3H_2SO_4 + 5H_3PO_3 + 2KMnO_4 &= 5H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O;\\ H_2SO_3 + H_2O_2 &= H_2SO_4 + H_2O;\\ HNO_2 + Br_2 + H_2O &= HNO_3 + 2HBr. \end{split}$$

### 11.2.4. Химические свойства кислот

### 1°. Общие свойства кислот

Рассмотрим характерные свойства кислот, не являющихся окислителями.

- **1°.1.** Реакции обмена.
- а) Взаимодействие с основаниями (как с растворимыми, так и с нерастворимыми) реакция *нейтрализации*:

$$\begin{aligned} NaOH + HCl &= NaCl + H_2O; \\ Cu(OH)_2 &\downarrow + H_2SO_4 = CuSO_{4 \text{ pactbop}} + 2H_2O. \end{aligned}$$

б) Взаимодействие с солями:

$$\begin{split} BaCl_2 + H_2SO_4 &= BaSO_4 \downarrow + 2HCl;\\ Na_2SO_3 + H_2SO_4 &= Na_2SO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O. \end{split}$$

При составлении уравнений реакций обмена необходимо учитывать условия протекания этих реакций до конца:

- а) образование хотя бы одного нерастворимого соединения;
- б) выделение газа;
- в) образование слабого электролита (например, воды).
- 1°.2. Реакции с основными и амфотерными оксидами:

a) 
$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$$
;  
6)  $ZnO + 2 HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2O$ .

**1°.3.** Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из кислот, не являющихся сильными окислителями (HCl,  $H_2SO_4$  (pa<sub>3</sub>6.), и др.):

$$\begin{split} Zn + H_2SO_{4\,(pas6.)} &= ZnSO_4 + H_2 \uparrow; \\ Mg + 2HCl &= MgCl_2 + H_2 \uparrow. \end{split}$$

Если в результате реакции образуется нерастворимая соль или оксид, то металл пассивируется и его растворение не происходит:

$$Pb + H_2SO_4 \neq$$

(PbSO<sub>4</sub> нерастворим в воде);

(поверхность металла покрывается оксидной пленкой).

**1°.4.** Термически неустойчивые кислоты, например, угольная, сернистая, разлагаются при комнатной температуре или при лёгком нагревании:

$$H_2CO_3 = CO_2 \uparrow + H_2O;$$
  
 $H_2SO_3 \stackrel{t}{=} SO_2 \uparrow + H_2O \uparrow;$   
 $SiO_2 \cdot xH_2O \stackrel{t}{=} SiO_2 + xH_2O \uparrow.$ 

**1°.5.** Реакции с изменением степени окисления кислотообразующего элемента.

$$4 HCI + MnO_{2} = MnCI_{2} + CI_{2} + 2H_{2}O;$$

$$H_{3} \stackrel{+3}{P}O_{3} + H_{2}O_{2} = H_{3} \stackrel{+5}{P}O_{4} + H_{2}O;$$

$$2 H_{2} \stackrel{+6}{S}O_{4(\kappa onu_{1})} + Cu = CuSO_{4} + \stackrel{+4}{S}O_{2} + 2H_{2}O;$$

$$2H_{2}S + H_{2}SO_{3} = 3S \downarrow + 3H_{2}O.$$

По этому принципу кислоты можно разделить на кислотывосстановители и кислоты-окислители.

#### 2°. Свойства кислот-окислителей

- **2°.1.** Реакции обмена. Кислоты-окислители реагируют с оксидами, гидроксидами и солями, в состав которых входят катионы металлов, не проявляющих переменные степени окисления, так же как и кислоты, не являющиеся окислителями (см. 1°.1 и 1°.2).
  - 2°.2. Реакции с гидроксидами, оксидами и солями.
- а) Если металл, образующий основание, может находиться в нескольких степенях окисления, а кислота проявляет окислительные свойства, то эти реакции могут протекать с изменением степеней окисления элементов, например:

$$Fe(OH)_2 + 4 HNO_{3 \text{ (конц.)}} = Fe(NO_3)_3 + NO_2 \uparrow + 3H_2O.$$

б) Аналогично ведут себя в реакциях с кислотами-окислителями и оксиды металлов, проявляющих переменные степени окисления:

$$2\text{FeO} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$$
 (KOHIL.) =  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ .

в) При реакциях кислот-окислителей с солями, содержащими анион, проявляющий восстановительные свойства, происходит его окисление:

$$3Na_2S + 8HNO_{3 (pa36.)} = 6NaNO_3 + 3S \downarrow + 2NO \uparrow + 4H_2O;$$
  
 $8NaI + 5H_2SO_{4 (kohii.)} = 4I_2 \downarrow + H_2S \uparrow + 4Na_2SO_4 + 4H_2O.$ 

### **2°.3.** Взаимодействие с металлами.

Азотная и концентрированная серная кислоты являются сильными окислителями и могут взаимодействовать с металлами, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода, но водород в этом случае не выделяется, а образуются продукты восстановления азота и серы, причём состав продуктов зависит от активности металла, концентрации кислоты и температуры:

$$Cu + 4HNO_{3 \text{ (KOHIL.)}} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O;$$

$$3Cu + 8HNO_{3 \text{ (pa36.)}} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O;$$

$$5Co + 12HNO_{3 \text{ (ou,pa36.)}} = 5Co(NO_3)_2 + N_2 \uparrow + 6H_2O;$$

$$4Zn + 10HNO_{3 \text{ (ou,pa36.)}} = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

С разбавленной серной кислотой медь не взаимодействует, но реагирует с *концентрированной* серной кислотой, однако *водород при этом не выделяется*:

$$Cu + 2H_2SO_{4 \text{ (KOHIL.)}} = CuSO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O.$$

Некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, например, Fe, Al, Cr, эти кислоты пассивируют за счет образования на поверхности металла оксидной пленки, нерастворимой в концентрированных кислотах при обычных условиях, и поэтому указанные металлы не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами.

**2°.4.** Реакции с неметаллами. Концентрированные азотная и серная кислоты взаимодействуют с неметаллами: серой, фосфором, углеродом:

S + 2HNO<sub>3 (конц.)</sub> 
$$\stackrel{t}{=}$$
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2NO $\uparrow$ ;  
S + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4 (конц.)</sub>  $\stackrel{t}{=}$  3SO<sub>2</sub> $\uparrow$  + 2H<sub>2</sub>O;  
3P + 5HNO<sub>3 (конц.)</sub> + 2H<sub>2</sub>O  $\stackrel{t}{=}$  3H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 5NO $\uparrow$ ;  
C + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4 (конц.)</sub>  $\stackrel{t}{=}$  CO<sub>2</sub> $\uparrow$  + 2SO<sub>2</sub> $\uparrow$  + 2H<sub>2</sub>O.

**2°.5.** Кислоты, образованные переходными металлами в высших степенях окисления, например, хромовая  $H_2CrO_4$ , марганцевая  $HMnO_4$ , являются сильными окислителями.

$$2H_2CrO_4 + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Кислоты, в которых кислотообразующий элемент находится в промежуточной степени окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S \downarrow + 3H_2O$$

 $(H_2SO_3 - окислитель);$ 

$$H_2SO_3 + NO_2 = H_2SO_4 + NO^{\uparrow}$$

 $(H_2SO_3 - восстановитель).$ 

# 11.2.5. Классификация оснований

В этом разделе будут рассмотрены только неорганические основания с позиции электролитической теории.

Основания могут быть классифицированы по следующим свойствам.

- **1°.** Кислотность основания число групп ОН $^-$ , способных обмениваться на кислотный остаток. Например, NaOH однокислотное основание, Ca(OH) $_2$  двухкислотное основание. По этому признаку основания бывают одно-, двух- и т. д. кислотными. Многокислотные основания диссоциируют ступенчато и могут образовывать несколько рядов солей, например, (MgOH) $_2$ CO $_3$  гидроксокарбонат (основный карбонат) магния; MgCO $_3$  карбонат (средний карбонат) магния.
- **2°.** Растворимость. Гидроксиды щелочных и щелочноземельных (металлов главной подгруппы второй группы, начиная с кальция) металлов, гидроксид таллия (I) ТІОН и гидроксид аммония растворимы в воде. Гидроксиды других металлов в воде практически нерастворимы.
- **3°. Сила оснований**, так же как и других электролитов, определяется константой диссоциации. Сильными основаниями являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Сильные, растворимые в воде основания называются **щелочами**.
- **4°. Термическая устойчивость оснований**. При нагревании большинство оснований разлагаются на оксид металла и воду. Устойчивыми являются гидроксиды щелочных металлов, начиная с натрия, они плавятся без разложения. Гидроксиды лития, стронция, бария и радия разлагаются при температуре несколько выше температуры плавления, гидроксиды остальных металлов разлагаются до плавления.
- **5°. Амфотерность оснований**. По отношению к кислотам и щелочам гидроксиды металлов можно разделить на **основные** и **амфотерные**. К основным гидроксидам относятся гидроксиды, растворяющиеся только в кислотах и не реагирующие со щелочами, к амфотерным гидроксиды, растворяющиеся как в кислотах, так и в щелочах.

Основными являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также гидроксид магния и гидроксиды переходных металлов в низших степенях окисления, например,  $Cr(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$  и др.

Амфотерными являются гидроксиды  $Be(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_2$ , гидроксиды переходных металлов в промежуточных степенях окисления, например,  $Cr(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ .

### 11.2.6. Способы получения оснований

Основания могут быть получены одним из следующих способов.

**1°.** Взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов с водой:

$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2\uparrow;$$
  
 $Sr + 2H_2O = Sr(OH)_2 + H_2\uparrow.$ 

Другие металлы, стоящие в ряду электродных потенциалов до водорода, также могут реагировать с водой, но эти реакции протекают при высоких температурах и обратимы. При этом образуются не гидроксиды металлов, а оксиды, т. к. их гидроксиды термически неустойчивы, например:

Fe + H<sub>2</sub>O 
$$\longrightarrow$$
 FeO + H<sub>2</sub>↑ (при  $t > 570$ °C).

**2°.** Растворением оксидов и пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов в воде:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \downarrow$$
;  
 $Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$ .

Оксиды других металлов с водой не взаимодействуют.

3°. Гидролизом солей, у которых он протекает до конца:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$
.

**4°.** Смешиванием водных растворов солей, взаимно усиливающих гидролиз:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 6NaCl + 3CO_2 \uparrow$$
.

**5°.** Разложением некоторых бинарных соединений металл-неметалл (гидридов, нитридов, фосфидов и др.) водой, например:

$$\begin{split} Li_3N + 3H_2O &= 3LiOH + NH_3\uparrow;\\ NaH + H_2O &= NaOH + H_2\uparrow;\\ Ca_3P_2 + 6H_2O &= 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow;\\ Mg_2Si + 4H_2O &= 2Mg(OH)_2 \downarrow + SiH_4\uparrow. \end{split}$$

**6°.** Электролизом водных растворов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов:

$$2NaCl + 2H_2O \mathop = \limits_{\partial ua\phi pazma}^{\mathfrak{I}_{AEM}} 2NaOH + Cl_2 \mathop \uparrow \limits_{} + H_2 \mathop \uparrow \limits_{} \mathfrak{I}_{}$$

Для получения гидроксидов этим способом необходимо разделить катодное и анодное пространства, иначе будет происходить взаимодействие хлора со щелочью с образованием других продуктов.

**7°.** Важнейшим способом получения слабых, нерастворимых в воде оснований является осаждение их из растворов солей щелочами или раствором аммиака:

$$MgSO_4 + 2KOH = Mg(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4;$$
  
 $AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl.$ 

При осаждении амфотерных гидроксидов щелочами полноту осаждения можно достичь только при смешении строго эквимолярных количеств соли и щелочи. Поэтому для осаждения амфотерных гидроксидов используют раствор аммиака в воде. Аммиаком нельзя осаждать гидроксиды тех металлов, которые образуют с ним комплексные катионы.

Гидроксид аммония также может быть получен таким способом, однако повышение концентрации анионов ОН<sup>-</sup> приводит к уменьшению растворимости аммиака в воде и выделению его из раствора в виде газа:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 \uparrow + H_2O + NaCl.$$

Этот же способ применим и для получения растворимых в воде оснований:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3$$
  $\longrightarrow$  2NaOH + CaCO<sub>3</sub>↓ (каустизация соды).

Сдвиг равновесия в сторону образования NaOH достигается за счет образования CaCO<sub>3</sub>, обладающего меньшей растворимостью, чем Ca(OH)<sub>2</sub>.

Для большего смещения равновесия в сторону образования гидроксида щелочного металла используют гидроксид бария и сульфат соответствующего щелочного металла:

$$Ba(OH)_2 + Cs_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2CsOH.$$

8°. Окислением катиона, находящегося в низшей степени окисления, до высшей:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$
.

## 11.2.7. Химические свойства оснований

Основания реагируют:

1°. С кислотами (а), кислотными (б) и амфотерными оксидами (в):

**2°.** С солями (для растворимых в воде оснований):

$$2\text{NaOH} + \text{FeCl}_2 = \text{Fe(OH)}_2 \downarrow + 2\text{NaCl}.$$

**3°.** С некоторыми неметаллами (в этих случаях, как правило, протекает реакция диспропорционирования до минимальной степени окисления и положительной, но не максимальной):

6NaOH + 
$$3Cl_2 = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$
;  
6NaOH +  $3S \stackrel{t}{=} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$ ;  
 $3KOH + 4P + 3H_2O \stackrel{t}{=} PH_3 \uparrow + 3KH_2PO_2$ .

Взаимодействие кремния с раствором щёлочи должно протекать подобно реакции фосфора со щёлочью, но кремний в силане  $SiH_4$  имеет стпень окисления не -4, а +4. Поэтому диспропорционирование невозможно, и кремний просто восстанавливает воду:

$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$
.

**4°.** С некоторыми металлами, гидроксиды которых амфотерны:

$$2NaOH + Zn + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow;$$
  
 $2NaOH + 2Al + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow.$ 

- **5°.** С различными веществами, при реакциях с которыми образуются комплексные соединения
  - а) катионного типа:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O;$$

б) анионного типа:

$$Cu(OH)_2 + 4HCN = H_2[Cu(CN)_4] + 2H_2O.$$

#### 11.3. Соли

С точки зрения электролитической теории можно дать следующее определение этому классу соединений:

**Соли** – электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов или другие, более сложные, катионы (например,  $NH_4^+$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ) и анионы кислотного остатка.

# 11.3.1. Классификация солей

В зависимости от состава соли могут быть разделены на различные типы.



**1°.** Средние соли – соли, которые образуются в результате полной нейтрализации кислоты основанием (при замещении всех катионов водорода на катионы металла):

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

**2°.** Кислые соли — соли, которые образуются при неполной нейтрализации кислоты основанием (замещаются не все катионы водорода на катионы металла). Соли этого типа могут быть образованы только многоосновными кислотами.

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O.$$

 $H_2SO_4$  — кислота двухосновная, при полной нейтрализации которой образуется средняя соль  $Na_2SO_4$ , а при замещении одного атома водорода на металл образуется кислая соль  $NaHSO_4$ .

 ${
m H_3PO_4}$  – кислота трёхосновная, в которой возможно последовательное замещение одного, двух или всех трёх атомов водорода на атомы металла. И при нейтрализации этой кислоты возможно образование трёх рядов солей:  ${
m NaH_2PO_4}$ ,  ${
m Na_2HPO_4}$  и  ${
m Na_3PO_4}$ .

В общем же случае к кислым солям могут относить соли, в которых мольное содержание кислотного оксида больше мольного содержания основного оксида, например,  $Na_2B_4O_7$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2S_2O_7$ ,  $Na_4P_2O_7$ . При реакции с основными оксидами и гидроксидами эти соли переходят в средние соли:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + H_2O;$$
  
 $CoO + Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2.$ 

**3°.** Основные соли – соли, которые являются продуктом неполной нейтрализации многокислотного основания кислотой:

$$Mg(OH)_2 + HCl = Mg(OH)Cl + H_2O.$$

- **4°.** Двойные соли соли, в состав которых входят анионы только одного вида и разные катионы, например,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .
- **5°.** Смешанные соли соли, в состав которых входят *катионы* одного вида и анионы разных кислот, например, хлорная известь CaCl(OCl).

**6°. Комплексные соли** — соли, имеющие сложные катионы или анионы, в которых связь образована по донорно-акцепторному механизму. При написании формул таких солей комплексный катион или анион заключают в квадратные скобки, например:

 $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K[BF_4]$ ,  $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ ,  $[Ag(NH_3)_2]OH$ ,  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ .

# 11.3.2. Способы получения солей

Соли могут быть получены одним из ниже приведенных способов.

- 1°. Взаимодействием металлов
- а) с кислотами:

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2 \uparrow$$
 (без доступа воздуха);  $Cu + 4HNO_{3, KOHIL} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$ .

б) со щелочами:

$$2A1 + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$
.

2°. Взаимодействием металлов с неметаллами:

$$2Fe + 3Cl_2 \stackrel{t}{=} 2FeCl_3;$$
  
 $Zn + S \stackrel{t}{=} ZnS;$   
 $2Li + H_2 \stackrel{t}{=} 2LiH;$   
 $6Mg + 2N_2 \stackrel{t}{=} 2Mg_3N.$ 

**3°.** Вытеснением металлов из солей другими металлами, стоящими в ряду напряжений до металла, входящего в состав соли:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$
.

При этом не надо забывать, что если металл, входящий в состав соли, проявляет переменные степени окисления, то он может быть восстановлен до более низкой степени окисления металлом, находящимся в ряду напряжений правее его:

$$2FeCl_3 + Cu = 2FeCl_2 + CuCl_2$$
.

Эта реакция нашла применение в электронной промышленности при изготовлении плат для печатного монтажа. А на этой реакции основан способ очистки помещений от разлитой ртути:

$$2FeCl_3 + Hg = 2FeCl_2 + HgCl_2.$$

- **4°.** Взаимодействием неметаллов со щелочами (см. § 11.2.7, 3°).
- 5°. Вытеснением активными неметаллами менее активных неметаллов из солей:

$$Cl_2 + 2NaBr = 2NaCl + Br_2.$$

В этом случае более электроотрицательный неметалл (хлор) вытесняет менее электроотрицательный (бром).

6°. Взаимодействием двух оксидов

$$K_2O$$
 +  $SO_2$  =  $K_2SO_3$ ; основный оксид  $t$  =  $2NaAlO_2$ ; основный оксид  $t$  =  $2NaAlO_2$ ; основный оксид  $t$  =  $2NaAlO_2$ ;  $t$  =  $2$ 

**7°.** Нейтрализацией кислоты основанием (или амфотерным гидроксидом):

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O;$$
  
 $H_2SO_4 + Zn(OH)_2 = ZnSO_4 + 2H_2O.$ 

В случае многоосновных кислот (или многокислотных оснований) возможно образование кислых (или основных) солей, в зависимости от относительных количеств кислоты и основания, вступивших в реакцию:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O;$$
  
 $NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O;$   
 $Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O.$ 

**8°.** Растворением или сплавлением кислотного или амфотерного оксила с основанием:

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + 2H_2O;$$
  
 $SiO_2 + 2NaOH \stackrel{t}{=} Na_2SiO_3 + H_2O;$   
 $ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4];$   
 $Al_2O_3 + 2NaOH \stackrel{t}{=} 2NaAlO_2 + H_2O.$ 

9°. Как результат реакции основного или амфотерного оксида с кислотой:

$$\begin{split} CuO + 2HCl &= CuCl_2 + H_2O;\\ ZnO + 2HNO_3 &= Zn(NO_3)_2 + H_2O. \end{split}$$

При этом необходимо учитывать возможность окисления катиона, образующего оксид, до более высокой степени окисления:

FeO + 4HNO<sub>3, конц.</sub> = Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + NO 
$$\uparrow$$
 + 2 H<sub>2</sub>O.

**10°.** Взаимодействием пероксидов, надпероксидов и озонидов с кислотными оксидами:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow;$$
  
 $4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow.$ 

Эти реакции лежат в основе регенерации воздуха в замкнутых пространствах (подводные лодки, космические корабли, изолирующие противогазы).

**11°.** Осаждением нерастворимых в воде солей с образованием растворов кислот:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl \downarrow + HNO_3;$$
  
 $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4.$ 

Полученная соль не должна растворяться в образовавшейся кислоте.

12°. Взаимодействием кислотного оксида с солью:

$$SO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SO_3 + CO_2\uparrow;$$
  
 $6SiO_2 + 2Ca_3(PO_4)_2 \stackrel{f}{=} 6CaSiO_3 + P_4O_{10}\uparrow.$ 

13°. Осаждением нерастворимых гидроксидов растворами щелочей из солей:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4.$$

**14°.** Как результат реакции обмена между солями с образованием одной нерастворимой соли:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl.$$

15°. Термическим разложением солей:

$$2LiNO_3 \stackrel{t}{=} 2LiNO_2 + O_2;$$
  
$$2KClO_3 \stackrel{t}{\underset{MnO_2}{=}} 2KCl + 3O_2.$$

Степень разложения солей определяется отношением заряда катиона к его радиусу. Чем больше это отношение, тем «глубже» степень разложения.

В некоторых случаях определяющую роль в разложении соли играет и заполненный 18-электронный подуровень катиона металла.

$$2Cu(NO_3)_2 \stackrel{t}{=} 2CuO + 4NO_2 + O_2;$$
  
 $2AgNO_3 \stackrel{t}{=} 2Ag + 2NO_2 + O_2.$ 

**16°.** Окислением или восстановлением кислотообразующего элемента, входящего в состав аниона соли:

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2O;$$
  
 $Na_2SO_4 + 4C \stackrel{t}{=} Na_2S + 4CO.$ 

# 11.3.3. Химические свойства солей

Соли могут взаимодействовать:

**1°.** С кислотами или с кислотными оксидами (сильная или малолетучая кислота вытесняет слабую или более летучую, неустойчивую кислоту из соли):

KCN + HCl = KCl + HCN;  

$$KClO_{4\atop meep\partial bit} + H_{2}SO_{4\atop KOHU.} + \frac{t}{eakyyM} KHSO_{4} + HClO_{4};$$

$$Na_{2}CO_{3} + SiO_{2} = Na_{2}SiO_{3} + CO_{2} \uparrow.$$

**2°.** С основаниями (сильное или менее летучее основание вытесняет слабое или более летучее основание из солей):

$$\begin{aligned} \text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} &= \text{Fe(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2 \text{SO}_4;\\ \text{NH}_4 \text{Cl} + \text{KOH} &= \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2 \text{O} + \text{KCl};\\ \text{[CH}_3 \text{NH}_3] \text{Cl} + \text{NaOH} &= \text{CH}_3 \text{NH}_2 \uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2 \text{O}. \end{aligned}$$

**3°.** С солями:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl \downarrow + NaNO_3$$
.

При составлении уравнений реакций обмена между электролитами необходимо учитывать условия протекания реакций до конца и пользоваться таблицей растворимости оснований, кислот и солей.

**4°.** С металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до металла, катион которого входит в состав соли (см. § 11.3.2, 3°):

$$2AgNO_3 + Cu = 2Ag \downarrow + Cu(NO_3)_2$$
.

При проведении подобных реакций не следует использовать металлы, стоящие в ряду электрохимических напряжений до магния, так как эти металлы прежде всего будут взаимодействовать с водой, в результате чего образуется гидроксид, который и будет реагировать с солью. В частности, попытка вытеснить медь из сульфата меди действием натрия в водном растворе закончится неудачей:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$
;  
 $2NaOH + CuSO_4 = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ .

5°. Соли кислородсодержащих кислот разлагаются при нагревании:

$$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \stackrel{t}{=} 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow;$$
  
 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow (\text{при } t > 900^{\circ}\text{C}).$ 

**6°.** Если кислотообразующий элемент может находиться в нескольких степенях окисления, то, используя подходящий окислитель или восстановитель, можно перейти от соли одной кислоты к соли другой кислоты, в которой кислотообразующий элемент находится в другой степени окисления.

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2O.$$

Аналогично, если металл, входящий в состав соли, может проявлять различные степени окисления, то можно перейти от одной соли к другой, в которой металл находится в иной степени окисления:

$$\begin{aligned} 3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 &= 3Fe(NO_3)_3 + NO^{\uparrow} + 2H_2O; \\ 2FeCl_3 + Cu &= 2FeCl_2 + CuCl_2. \end{aligned}$$

# Оглавление

Часть I Основные понятия и законы химии	3
1.1. Основные понятия и определения 1.2. Количественные соотношения в химии	11 17 21
Часть II Строение атома	28
2.1. Ранние модели атома	36 47 48 50
Часть III Химическая связь	52
3.1. Природа и виды химической связи	58 66 75 76
ЧАСТЬ IV ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	86
4.1. Основные определения	86
4.2. Нулевой закон (начало) термодинамики	90
4.3. Первый закон (начало) термодинамики	90
4.3.1. Теплота реакции и энтальпия	91
4.3.2. Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения	93
4.3.4. Стандартная энтальпия химической связи (энергия связи)	94
4.3.5. Стандартная энтальпия сублимации, испарения и плавления	95
4.3.6. Сродство к электрону, потенциал ионизации,	
электроотрицательность	95
4.3.7. Закон Гесса	97
4.3.8. Цикл Борна-Габера	99
4.3.9. Закон КирхгофаПосле изучения §§ 4.1-4.3 вы должны	100
Задачи с разбором	102
Задачи для самостоятельного решения	
4.4. Второй и третий законы (начала) термодинамики	109
4.4.1. Понятие энтропии с позиций классической термодинамики	109
4.4.2. Статистическая интерпретация понятия энтропии	. 110
4.4.3. Свободная энергия Гиббса	112
4.4.4. Химический потенциал	114
4.4.5. Химическое равновесие	122
4.4.6. Направление протекания реакцийПосле изучения § 4.4 вы должны	124
Задачи с разбором	

### Оглавление

	Задачи для самостоятельного решения	130
Част	ъ V Основы химической кинетики	134
	5.1. Скорость химической реакции	134
	После изучения § 5.1 вы должны Задачи с разбором	136
	Задачи с разбором	137
	Задачи для самостоятельного решения	138
	5.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции	139
	5.2.1. Влияние природы реагентов	
	5.2.2. Влияние концентрации реагентов	139
	5.2.3. Влияние давления	143
	5.2.4. Влияние поверхности соприкосновения реагентов	144
	5.2.5. Влияние температуры	146
	5.2.6. Катализ	149
	После изучения § 5.2 вы должны	154
	Задачи с разбором	
	Задачи для самостоятельного решения	160
	5.3. Экспериментальные методы определения кинетических параметров	3
	химической реакции	64
	<b>5.3.1.</b> Определение порядка реакции	64
	<b>5.3.2.</b> Определение энергии активации	
	5.3.3. Определение константы скорости для реакции первого порядка.	
	5.3.4. Определение константы скорости для реакции второго порядка.	168
	5.3.5. Размерность константы скорости	169
	После изучения § 5.3 вы должны	170
	Задачи с разбором	170
	Задачи для самостоятельного решения	173
Част	ь VI Физико-химические свойства растворов	
	6.1. Смеси, соединения и растворы	
	6.2. Образование растворов	176
	6.3. Способы выражения концентраций	178
	6.4. Факторы, влияющие на растворимость веществ	179
	6.5. Перекристаллизация	180
	6.6. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем	182
	6.6.1. Число фаз.	
	6.6.2. Независимые компоненты	183
	6.6.3. Степени свободы	183
	6.6.4. Правило фаз	
	6.7. Коллигативные свойства растворов	188
	6.8. Физико-химические основы процесса разделения двух жидкостей	100
пепеі	онкой	194
перег	После изучения §§ 6.1 – 6.8 вы должны:	
	Задачи с разбором	196
	Задачи для самостоятельного решения	198
Част	ъ VII Теория электролитической диссоциации	
1/101	7.1. Явление электролитической диссоциации	
	7.1.1. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации.	
	7.1.2. Коллигативные свойства растворов электролитов	205
	7.1.3. Основы теории растворов сильных электролитов	
	/ / Произведение растворимости	/11/

7.3. Ионное произведение воды	211
7.4. Гидролиз солей	213
7.4.1. рН гидролиза	215
7.4.2. Факторы, влияющие на константу и степень гидролиза	220
Hoone waveleng 88.7.1 – 7.4 pt. nonwuti	222
После изучения §§ 7.1 – 7.4 вы должны	222
Задачи для самостоятельного решения	224
*	
Часть VIII Комплексные соединения	
8.1. Координационная теория	227
8.2. Метод валентных связей в применении к комплексным	
соединениям	233
8.3. Теория кристаллического поля	234
8.4. Метод молекулярных орбиталей в применении к комплексным	
соединениям	227
После изучения § 8.1 – 8.4 вы должны	237
Задачи для самостоятельного решения	
Часть IX Окислительно-восстановительные реакции	244
9.1. Место окислительно-восстановительных реакций в классификации	
химических реакций	244
9.1.1. Классификация окислительно-восстановительных реакций	244
9.1.1. Классификация окислительно-восстановительных реакции	240
После изучения § 9.1 вы должны	248
Задачи с разбором	248
Задачи для самостоятельного решения	249
9.2. Степень окисления	250
После изучения § 9.2 вы должны	254
Задачи с разбором	254
Задачи для самостоятельного решения	255
9.3. Окислители и восстановители	256
9.3.1. Типичные окислители	257
9.3.2. Типичные восстановители	
9.3.3. Окислительно-восстановительная двойственность 2	202
9.5.5. Окислительно-восстановительная двоиственность	203
После изучения § 9.3 вы должны	200
Задачи с разбором	266
Задачи для самостоятельного решения	268
9.4. Расстановка коэффициентов в уравнениях окислительно-	
восстановительных реакций	269
9.4.1. Метод электронного баланса	269
9.4.2. Метод электронно-ионного баланса	273
После изучения § 9.4 вы должны	278
Задачи для самостоятельного решения	
Часть Х Электрохимия	
10.1. Гальванический элемент	280
10.2. Электродный потенциал	283
После изучения § 10.1 – 10.2 вы должны	287
Задачи с разбором	288
Задачи для самостоятельного решения	
10.3. Электродвижущая сила	290
После изучения § 10.3 вы должны уметь	201
Запачи с разбором	291 291

### Оглавление

Задачи для самостоятельного решения	295
10.4. Уравнение Нернста	296
После изучения § 10.4 вы должны уметь	297
Задачи с разбором	297
Задачи для самостоятельного решения	300
10.5. Электролиз	300
10.5.1. Электролиз расплавов	301
10.5.2. Электролиз водных растворов	
10.5.3. Напряжение разложения	309
10.5.4. Законы электролиза	310
После изучения § 10.5 вы должны	312
Задачи с разбором	312
Задачи для самостоятельного решения	316
Приложение. Основные классы неорганических соединений	318
11.1. Оксиды	
11.1.1. Физические свойства оксидов	318
11.1.2. Классификация оксидов по химическим свойствам	319
11.1.3. Закономерности изменения свойств оксидов	
11.1.4. Способы получения оксидов	
11.1.3. Химические свойства оксидов	
11.2. Кислоты и основания	
11.2.1. Теории кислот и оснований	
11.2.2. Классификация кислот	330
11.2.3. Способы получения кислот	332
11.2.4. Химические свойства кислот	335
11.2.5. Классификация оснований	338
11.2.6. Способы получения оснований	339
11.2.7. Химические свойства оснований	
11.3. Соли	341
11.3.1. Классификация солей	341
11.3.2. Способы получения солей	343
11.3.3. Химические свойства солей	346
Оглавление	348



## Морозова Наталья Игоревна

Закончила химический факультет МГУ, кандидат химических наук. Основное занятие — преподавание химии школьникам 10 — 11 классов СУНЦ МГУ, методическая работа, научная работа в области радиохимии и органического катализа. Заведующая кафедрой химии СУНЦ МГУ, директор Центра дистанционного обучения СУНЦ МГУ. Автор более 180 публикаций (научных, научно-популярных,

учебно-методических) и 17 учебных курсов. Автор сценариев по химии рубрики «Эксперименты» телепередачи «Галилео», соавтор видеоуроков по химии (InternetUrok.ru). С 2011 г. – научный редактор журнала «Потенциал. Химия. Биология. Медицина».



# Коренев Юрий Михайлович (1936 – 2010)

Закончил химический факультет МГУ, специалист в области неорганической химии и химии материалов, доктор химических наук. Работал на кафедре неорганической химии химического факультета, а также на факультете наук о материалах МГУ. Заслуженный профессор Московского Государственного Университета, автор более 150 научных работ в области изучения гетерогенных

равновесий и комплексообразования в твёрдой и газовой фазах. Создатель кафедры химии СУНЦ МГУ и её первый заведующий (с 1989 по 2010 гг.), организатор химического класса СУНЦ МГУ в 1989 г. Лауреат нескольких наград и премий СССР и Российской Федерации.



# Овчаренко Валерий Павлович (1947 – 2020)

Выпускник кафедры радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, старший преподаватель, многолетний заведующий лабораторией дозиметрии и начальник Службы радиационной безопасности химического факультета. Вёл обширную преподавательскую деятельность в области специальных дисциплин, связанных с

дозиметрией и радиационной безопасностью, как среди студентов, так и среди специалистов, повышавших квалификацию на «Всесоюзных курсах по научным основам использования радиоактивных изотопов и ядерных излучений в народном хозяйстве». Много времени уделял вопросам подготовки абитуриентов, выпустил ряд популярных учебных пособий и методических материалов.

## МОРОЗОВА Наталья Игоревна

# РИМИХ КАЩОО

## Научное издание

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-издательский центр «Луч» и редакция журнала «Самообразование» Свидетельство о регистрации средств массовой информации в Комитете РФ по печати № 015159 от 06 августа 1996 г.

сайт https://internat.msu.ru/ для переписки: Mr.Logic@list.ru сайт www.logicae.ru



Подписано к печати 30 марта 2021 года. Формат 60\*90/16, объём 22 п.л., тираж 400 экз. Печать цифровая.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами в ПАО «Т8 Издательские Технологии» 109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корпус 5. Тел: 8 (495) 322 38 30 www.t8print.ru