

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Полоцкий государственный университет»

П. А. Галушков

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебно-методический комплекс  
для студентов специальности 1-48 01 03  
«Химическая технология природных энергоносителей  
и углеродных материалов»

В трех частях

Часть 1

Новополоцк  
ПГУ  
2010

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1я73  
Г15

Рекомендовано к изданию методической комиссией  
технологического факультета  
в качестве учебно-методического комплекса  
(протокол № 8 от 23 июня 2009 г.)

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

канд. хим. наук, доц. кафедры химии УО «Витебский государственный  
университет им. П. М. Машерова» С. И. КУЛИЕВ;  
канд. хим. наук, доц. кафедры химии УО «ПГУ» А. Г. НАЗИН

**Галушков, П. А.**

Г15 Теоретические основы химии : учеб.-метод. комплекс для студен-  
тов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных  
энергонасителей и углеродных материалов». В 3 ч. Ч. 1 / П. А. Галуш-  
ков. – Новополоцк : ПГУ, 2010. – 392 с.

ISBN 978-985-531-034-2.

Представлен материал, предусмотренный типовой программой по дисци-  
плине «Теоретические основы химии» для химико-технологических специ-  
альностей. Включает конспект лекций, контрольные вопросы и задания, спи-  
сок литературы.

Предназначен для студентов химико-технологических специальностей  
вузов. Может быть полезен научным работникам, аспирантам, специалистам  
предприятий.

**УДК 546(075.8)**  
**ББК 24.1я73**

**ISBN 978-985-531-034-2 (Ч. 1)**  
**ISBN 978-985-531-033-5**

© Галушков П. А., 2010  
© УО «Полоцкий государственный университет», 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Тема 1. Основные понятия и законы химии.....	6
Тема 2. Строение атома .....	27
Тема 3. Периодический закон Д.И. Менделеева и строение атома.....	43
Тема 4. Строение молекул и химическая связь .....	69
Тема 5. Межмолекулярное взаимодействие. Агрегатное состояние вещества.....	106
Тема 6. Комплексные соединения .....	125
Тема 7. Энергетика химических процессов.....	147
Тема 8. Скорость и механизм реакций.....	161
Тема 9. Химическое равновесие .....	171
Тема 10. Растворы. Физико-химические свойства растворов.....	179
Тема 11. Растворы электролитов .....	197
Тема 12. Гидролиз веществ .....	225
Тема 13. Современные теории кислот и оснований .....	239
Тема 14. Окислительно-восстановительные процессы .....	249
Список рекомендованной литературы для самостоятельной работы.....	289

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Теоретические основы химии» предшествует изучению неорганической, аналитической, органической и физической химии. В самом названии уже отражается ее предназначение и *цель* преподавания: в процессе изучения теоретических основ химии должны быть заложены основы понимания особенностей химической формы движения материи, законов, определяющих взаимоотношения химических объектов, их превращения; показана роль причинно-следственных связей при описании поведения химических систем.

*Задача* изучения данной дисциплины состоит в том, чтобы дать студентам начала теории химических процессов, научить их анализу химической формы движения материи с позиции строения вещества, энергетики, кинетики, периодического закона и периодической системы Д.И. Менделеева.

Изучив теоретические основы химии, студенты *должны знать*: теорию строения атомов химических элементов с позиции квантово-механических представлений, причины периодического изменения свойств элементов в периодической системе Д.И. Менделеева (физический смысл периодического закона), структуру периодической системы, типы и механизм образования химических связей, причины существования веществ в различных агрегатных состояниях, законы химической кинетики, типы химических реакций, характер влияния различных факторов на скорость реакции и смещение равновесия, окислительно-восстановительные процессы, элементы химической термодинамики, понятия энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, общие свойства растворов, процессы сольватации и гидратации молекул и ионов, закономерности электролитической диссоциации, процессы гидролиза, водородный показатель среды pH, понятие произведения растворимости, классификацию электролитов, процессы химической и электрохимической коррозии, понятие о комплексных соединениях, теории кислот и оснований. Студенты *должны уметь*: на основании положения данного химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева составить электронную конфигурацию (электронную формулу) его атома, предсказать основные химические свойства элемента и возможность существования соединений и их свойства, объяснить природу атомных спектров и магнитных свойств вещества, на основании типа химической связи между атомами элементов в данном химическом соединении прогнозировать его основные химические свойства и химическую

устойчивость, пользоваться справочниками химических и физико-химических величин, определять на основании рассчитанных энергий Гиббса термодинамическую возможность и направление различных химических реакций, оценить влияние температуры, давления, концентрации, катализатора на скорость их протекания и выход продуктов реакции, определить значение рН данного раствора, на основании величины произведения растворимости труднорастворимых соединений прогнозировать возможность выпадения осадков из растворов, произвести необходимые расчеты для приготовления растворов различной концентрации, приготовить раствор нужной концентрации и определить правильность приготовления титрованием, определить температуру плавления и кипения растворов неэлектролитов и электролитов, на основании значений электродных потенциалов определить возможность протекания реакции, прогнозировать протекание тех или иных окислительно-восстановительных процессов при электролизе, определять возможность протекания химической или электрохимической коррозии, предлагать методы защиты оборудования от коррозии, учитывать явление гидролиза при проведении химических реакций в водном растворе.

Учебно-методический комплекс включает конспект лекций (ч. 1), методические материалы для подготовки к практическим занятиям (ч. 2) и лабораторный практикум (ч. 3). По каждой теме приведены контрольные вопросы и задания, образцы тестов, список литературы.

Полученные в ходе изучения теоретических основ химии знания и навыки позволят успешно освоить материал курсов «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия», «Поверхностные явления и дисперсные системы», а также будут востребованы при изучении специальных дисциплин.

## ТЕМА 1

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Основой всех существующих в мире свойств, связей и форм движения является материя – объективная реальность, которая отображается нашими ощущениями и существует независимо от них. Материя вечна во времени и бесконечна в пространстве. Неотъемлемое ее свойство – движение. Движение – это любое взаимодействие материальных объектов. Формы движения материи многообразны. На современном этапе развития науки к основным относят физическую, химическую и биологическую формы движения. Эти формы движения материи изучаются физикой, химией и биологией. Различные формы движения взаимосвязаны, и не существует резкой границы между ними. Поэтому на стыке основных фундаментальных наук появляются новые науки, например, физическая химия и химическая физика, биофизика и биохимия, геохимия и др.

Простейшим носителем химической формы движения является атом (в том числе ионизированный). В результате химического взаимодействия атомов образуется молекула (радикал, ион), представляющая собой систему, состоящую из нескольких ядер, в общем поле которых движутся электроны. При химическом взаимодействии молекул одна конфигурация ядер и электронов разрушается, а новая образуется. Однако при этом необходимо учитывать, что в химических реакциях участвуют одновременно большие совокупности частиц, образующих вещества.

Вещество является одной из основных форм существования материи. Вещество в отличие от поля обладает массой покоя и характеризуется определенными в данных условиях физическими свойствами.

Таким образом, химия – наука о химической форме движения материи – одна из фундаментальных наук. Ее можно определить, как науку о веществах, их превращениях и процессах, которыми сопровождаются эти превращения.

Развитие химии включает следующие этапы:

1. *Натурфилософский период*, который характеризуется полным отрывом теории от практики. Древнегреческие и другие философы той поры лишь наблюдали природу и пытались ее объяснить без экспериментального подтверждения.

2. *Алхимический период*. Теоретической основой алхимии стали взгляды Аристотеля об элементах природы и их превращениях. От алхимиков современная химия унаследовала эксперимент, проверяющий гипотезы.

тезу. В поисках «философского камня» алхимики открыли целый ряд веществ (этанол, многие соли, щелочи, кислоты).

3. *Период становления химии* (XVI – XVIII вв.). Принципиальное отличие его от алхимического периода состоит в изменении цели исследования. Вместо слепого эксперимента в поисках «философского камня» в этот период начинается изучение законов превращения веществ в целях практического их использования.

4. *Период атомно-молекулярного учения* (60 – 70-е годы XIX в.) характеризуется открытием стехиометрических законов химии. Эти законы способствовали подведению экспериментального фундамента под атомно-молекулярную гипотезу.

5. *Период классической химии* начинается открытием периодического закона Д.И. Менделеева (1869 г.) и завершается теорией строения атома Бора – Зоммерфельда (1913 – 1916 гг.).

6. *Современный период развития химии* характеризуется широким использованием квантовой (волновой) механики для объяснения строения и свойств веществ. Этот период также характеризуется стремительно растущей химизацией, т.е. использованием химических свойств веществ в промышленной деятельности людей. Современная химическая промышленность с полным правом относится к числу отраслей, в наибольшей степени определяющих технический прогресс.

К важнейшим частицам вещества относят элементарные, атомные и молекулярные. Все эти частицы объединяют общим понятием – *структурные единицы*. Если вещество не обладает молекулярным строением, то в нем выделяют наименьшую группу атомов, которая составляет простейшую формулу этого вещества, и называют ее *формульной единицей*. Например, карбид кремния имеет атомную кристаллическую решетку, поэтому простейшая формула этого вещества  $SiC$  является формульной единицей.

Из элементарных частиц в химии наибольшее значение имеют такие элементарные частицы, как *электроны* ( $\bar{e}$ ), *протоны* ( $p$ ), и *нейтроны* ( $n$ ). Некоторые свойства электрона, протона и нейтрона приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Сведения об элементарных частицах

Элементарные частицы	Символ	Масса покоя		Заряд, Кл
		$m$ , кг	относительная масса	
Протон	$p$	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Нейтрон	$n$	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0
Электрон	$\bar{e}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$1,602 \cdot 10^{-19}$

*Атомная частица* представляет собой систему взаимодействующих элементарных частиц, состоящую из ядра, образованного протонами и нейтронами, и электронов.

Под *атомной частицей* понимается не только изолированный атом, но и производные от него: атомный (одноатомный) ион, атомный радикал, атомный ион-радикал, образующиеся вследствие ионизации или возбуждения атома и способные к самостоятельному существованию. *Атомный ион* ( $K^+$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$  и т.д.) характеризуется наличием положительного или отрицательного заряда и образуется в результате удаления или присоединения электронов к атому. *Атомный радикал* ( $H^\bullet$ ,  $Cl^\bullet$  и др.) имеет неспаренные электроны в основном или возбужденном состоянии, *атомный ион-радикал* ( $Si^{2+}$ ,  $V^{2+}$  и др.) – заряд и неспаренный электрон.

*Молекулярная частица* представляет собой систему взаимодействующих элементарных частиц, состоящую из атомных ядер и окружающих их внутренних и валентных электронов. Она образуется вследствие взаимодействия атомных частиц. Образование химических связей между атомными частицами осуществляется валентными электронами.

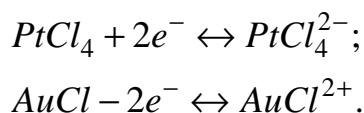
Под *молекулярной частицей* понимается наименьшая совокупность атомных частиц, химически связанных в определенном порядке, способная к самостоятельному существованию, т.е. обладающая устойчивой структурой.

Молекулярные частицы целесообразно классифицировать в зависимости от наличия или отсутствия заряда и неспаренных электронов на молекулы, молекулярные ионы, молекулярные радикалы или бирадикалы, молекулярные ион-радикалы. Наиболее важной частицей является молекула, из которой могут быть получены остальные молекулярные частицы.

*Молекула* – это способная к самостоятельному существованию, нейтральная по заряду наименьшая совокупность атомов, связанных вследствие химического взаимодействия в определенном порядке (т.е. обладающая определенной структурой), не имеющая, как правило, неспаренных электронов.

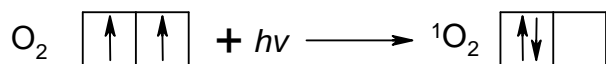
*Молекулярным ионом* называют молекулярную частицу, отличающуюся от молекулы наличием заряда. Заряд может возникать в результате присоединения к молекуле или отщепления от нее электрона.

Например,





Молекулярный радикал имеет неспаренные электроны ( $NO_2^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ). Молекулярная частица  $O_2$  в основном состоянии имеет два неспаренных электрона и является бирадикалом. При возбуждении молекулы  $O_2$  происходит спаривание электронов, в результате чего возникает возбужденная молекула синглетного кислорода



Объекты, изучаемые химией, можно условно разделить на три группы:

**1. Единичные объекты** (элементарные частицы, атомные и молекулярные частицы). Основными характеристиками этих объектов являются масса ( $m$ ) частицы, относительная атомная масса ( $A_r$ ), относительная молекулярная масса ( $M_r$ ).

Относительная атомная масса элемента (символ  $A_r$ , безразмерная величина) – это средняя масса атома элемента при его природном изотопном составе, отнесенная к 1/12 массы атома углерода  ${}^{12}_6C$ . Например,  $A_r(Na) = 22,98977$ ;  $A_r(Fe) = 55,84$ ;  $A_r(Cl) = 35,453$ . Подстрочный индекс ( $r$ ) происходит от латинского *relativus* – относительный.

В таблице «Периодическая система элементов Д.И. Менделеева» приведены относительные атомные массы элементов.

Масса атома любого элемента равна произведению его относительной атомной массы на атомную единицу массы

$$m_a = A_r \cdot (a.e.m.), \quad (1.1)$$

где  $1 a.e.m. = 1,6606 \cdot 10^{-27}$  кг.

Относительная молекулярная масса (символ  $M_r$ , безразмерная величина) – это отношение средней массы вещества определенного формульного состава, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, к 1/12 массы атома углерода  ${}^{12}_6C$ . Например,

$$M_r(K_2SO_4) = 2A_r(K) + A_r(S) + 4A_r(O) = 174,26;$$

$$M_r(WO_3) = 231,85; \quad M_r(H_2SO_4) = 98.$$

Масса молекулы любого вещества равна произведению его относительной молекулярной массы на атомную единицу массы

$$m(\text{молекулы}) = M_r \cdot (a.e.m.) \quad (1.2)$$

**2. Множество однотипных единичных объектов (атомных частиц, молекулярных частиц одного вида) образует вещество.**

Вещества делят на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов только одного химического элемента, а в состав сложных веществ входят атомы различных химических элементов. Каждое вещество обладает определенной совокупностью физических и химических свойств и в зависимости от температуры и других условий может находиться в различных состояниях – твердом, жидком, газообразном.

В атомистической концепции строения материи наряду с понятием «масса вещества» широко используется понятие «количество вещества», связанные с числом частиц. Количество вещества не является синонимом массы. Масса и количество вещества – две независимые физические величины.

Появление наряду с массой вещества такой физической величины, как количество вещества, было вызвано тем, что масса оказалась величиной переменной, зависящей от скорости движения вещества

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (1.3)$$

где  $m_0$  – масса покоя;  $v$  и  $c$  – скорость движения вещества и скорость распространения света соответственно.

Количество вещества не зависит от его энергетических превращений и скорости движения, так как характеризует корпускулярную природу вещества.

*Количество вещества  $B$*  (символ  $n_B$  или  $n(B)$ , единица – моль) – физическая величина, пропорциональная числу структурных или формульных единиц этого вещества ( $N_B$ )

$$n_B = \frac{N_B}{N_A}, \quad (1.4)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $N_B$  – число частиц (структурных или формульных единиц) вещества  $B$ .

Если формула вещества  $B$  является сложной, то ее записывают в скобках после буквы  $n$ . Например,  $n(H_2SO_4) = 1,5$  моль;  $n(NaCl) = 2,3$  моль;  $n(C_2H_5OH) = 2,5$  моль.

**Один моль** – это такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (формульных единиц), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода  $^{12}_6\text{C}$ . Число атомов в 12 г углерода  $^{12}_6\text{C}$  равно постоянной Авогадро,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

Одной из констант, определяемой только структурной или формульной единицей и не зависящей от вида реакции, в которой данное вещество принимает участие, является молярная масса вещества.

Молярная масса вещества  $B$  (символ  $M_B$ , единица – кг/моль) – это масса вещества  $B$  ( $m_B$ ), деленная на количество вещества  $n_B$

$$M_B = \frac{m_B}{n_B} \quad (1.5)$$

Термин «молярная масса» относится не только к массе моля молекул, но и к массе моля атомов, ионов, электронов и других частиц, составляющих вещество  $B$ . Например,

$$\begin{aligned} M(\text{Ca}) &= 40,08 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; & M(\text{Ba}^{2+}) &= 137,36 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; \\ M(\text{NO}_3^-) &= 62,005 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; & M(\bar{e}) &= 0,5486 \cdot 10^{-6} \text{ кг/моль}. \end{aligned}$$

Значение молярной массы вещества  $B$  численно равно значению относительной молекулярной массы этого вещества. Например,  $M(\text{KOH}) = 56,1 \cdot 10^{-3}$  кг/моль = 56,1 г/моль;  $M_r(\text{KOH}) = 56,1$ .

Кроме структурных и формульных единиц в химии применяют такое понятие, как «эквивалент».

*Эквиваленты* – условные частицы вещества, в  $z_B$  раз меньшие, чем соответствующие им структурные или формульные единицы. Число  $z_B$  называют эквивалентным числом или числом эквивалентности,  $z_B \geq 1$ .

В одной структурной или формульной единице вещества  $B$  может содержаться  $z_B$  эквивалентов этого вещества. При  $z_B = 1$  эквивалент идентичен структурной или формульной единице.

Эквивалентное число  $z_B$  определяется следующим образом:

1)  $z_B$  химического элемента в его соединении равно модулю степени окисления этого элемента;

2)  $z_B$  простого вещества ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и т.д.) равно произведению количества атомов элемента в молекуле на его валентность;

3)  $z_B$  кислоты равно числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных к замещению в реакции;

4)  $z_B$  основания равно числу гидроксидных групп, способных к замещению в реакции;

5)  $z_B$  соли равно суммарному заряду катионов или произведению модуля заряда аниона на число анионов;

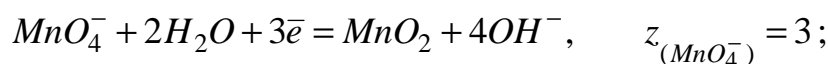
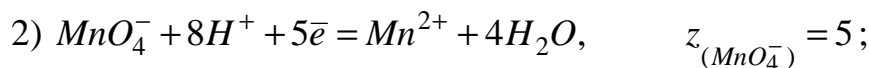
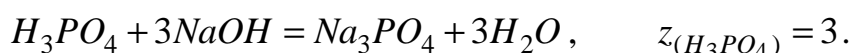
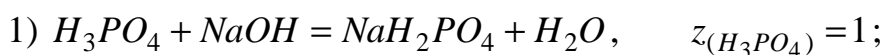
6)  $z_B$  оксида равно произведению модуля степени окисления кислорода на число атомов кислорода.

Число, обратное эквивалентному числу, называют *фактором эквивалентности*

$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{z_B}. \quad (1.6)$$

Оно обозначает долю (часть) частицы (реальной), которая равноценна одному атому водорода в обменной реакции.

Значение  $z_B$  определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество, например



Как видно из примеров,  $z_B$  может принимать разные значения в зависимости от характера реакции.

В обменных реакциях эквивалентное число вещества определяют, учитывая стехиометрические коэффициенты. Если в реакции



на одну формульную единицу вещества  $A$  требуется  $\nu_B / \nu_A$  мольных единиц вещества  $B$ , то  $z_A = (\nu_B / \nu_A) \cdot z_B$ .

В окислительно-восстановительных реакциях значение  $z_B$  для окислителя и восстановителя определяют по количеству электронов, которые принимает одна структурная или формульная единица окислителя или отдает одна структурная или формульная единица восстановителя.

Таким образом, *неверным* будет определение эквивалента как количества вещества, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или заменяет то же число атомов водорода в веществе в ходе химической реакции. Это определение не эквивалента, а количества вещества эквивалентов  $B$ .

*Количество вещества эквивалентов  $B$*  (символ  $n\left(\frac{1}{z_B}B\right)$ ), единица – моль<sub>экв</sub>) – физическая величина, пропорциональная числу эквивалентов вещества  $B$ ,  $N\left(\frac{1}{z_B}B\right)$

$$n\left(\frac{1}{z_B}B\right) = \frac{N\left(\frac{1}{z_B}B\right)}{N_A}. \quad (1.8)$$

Так как в одной структурной или формульной единице вещества  $B$  может содержаться  $z_B$  эквивалентов этого вещества, то  $N\left(\frac{1}{z_B}B\right) = zN_{\Phi E}$ .

Отсюда

$$n\left(\frac{1}{z_B}B\right) = z_B \cdot n_B. \quad (1.9)$$

Нельзя определять эквивалент как частное от деления молярной массы на основность кислоты (кислотность основания, число приобретенных или потерянных электронов, сумму зарядов катиона или аниона соли). Это определение не эквивалента, а молярной массы эквивалентов вещества.

*Молярная масса эквивалентов вещества  $B$*  (символ  $M\left(\frac{1}{z_B}B\right)$ ), единица – кг/моль<sub>экв</sub> или г/моль<sub>экв</sub>) – это отношение массы вещества  $B$  ( $m_B$ ) к количеству вещества эквивалентов  $B$   $\left[n\left(\frac{1}{z_B}B\right)\right]$

$$M\left(\frac{1}{z_B}B\right) = \frac{m_B}{n\left(\frac{1}{z_B}B\right)} \quad (1.10)$$

Так как  $n\left(\frac{1}{z_B}B\right) = z_B \cdot n_B$ , то

$$M\left(\frac{1}{z_B}B\right) = \frac{M_B}{z_B} \quad (1.11)$$

Например,  $M\left(\frac{1}{1}HNO_3\right) = 63 \text{ г/моль}_{\text{экв}}$  или  $0,063 \text{ кг/моль}_{\text{экв}}$ ;  
 $M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 49,04 \text{ г/моль}_{\text{экв}}$  или  $0,04904 \text{ кг/моль}_{\text{экв}}$ .

Молярная масса эквивалентов вещества  $B$  в конкретной химической реакции всегда в  $z_B$  раз меньше молярной массы этого же вещества (величина  $z_B$  может быть численно равна кислотности основания или основности кислоты, сумме зарядов катиона или аниона соли, произведению валентности элемента на количество атомов этого элемента в соединении с учетом конкретных условий проведения реакции или применения вещества  $B$ ).

Количество газообразного вещества  $B$  связано с его объемом  $V_B$  соотношением

$$n_B = \frac{V_B}{V_n}, \quad (1.12)$$

где  $V_n$  – молярный объем (единица измерения –  $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  или  $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Для идеального газа значение  $V_n = 22,4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при давлении  $101,3 \text{ кПа}$  и  $T = 273 \text{ К}$ .

Объем данного газа  $V_B$ , деленный на количество вещества эквивалентов  $n\left(\frac{1}{z_B}B\right)$ , равен объему эквивалентов газообразного вещества  $B$  (символ  $V\left(\frac{1}{z_B}B\right)$ , единица –  $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}_{\text{экв}}$ )

$$V\left(\frac{1}{z_B}B\right) = \frac{V_B}{n\left(\frac{1}{z_B}B\right)}. \quad (1.13)$$

Так как для газов, условно принимаемых за идеальные,  $n_B = \frac{V_B}{V_n}$ , где  $V_n = 22,4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при нормальных условиях ( $P = 101,3 \text{ кПа}$  и  $T = 273 \text{ К}$ ),

$$V\left(\frac{1}{z_B}B\right) = \frac{22,4}{z_B}, \quad (1.14)$$

где  $z_B$  – эквивалентное число вещества  $B$ .

**3. Множество разнотипных единичных объектов или разнотипных структурных или формульных единиц образует смеси, растворы или расплавы.**

Наряду с температурой и давлением основным параметром таких систем является концентрация вещества. Концентрация вещества – физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав смеси, раствора или расплава. Наиболее часто используются следующие концентрации.

Молярная концентрация вещества  $B$  (символ  $C_B$ , единица – моль/дм<sup>3</sup>) представляет собой отношение количества растворенного вещества  $B$  к объему раствора

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_p}, \quad (1.15)$$

где  $V_p$  – объем раствора;  $m_B$  – масса вещества  $B$ ;  $M_B$  – молярная масса вещества  $B$ .

Молярную концентрацию вещества  $B$  еще называют «молярностью», а вместо единицы измерения моль/дм<sup>3</sup> используют букву М. Например,  $C(HCl) = 5$  моль/дм<sup>3</sup> или 5М.

Молярная концентрация эквивалентов вещества  $B$  (символ  $C\left(\frac{1}{z_B} B\right)$ , единица – моль<sub>экв</sub>/м<sup>3</sup> или моль<sub>экв</sub>/дм<sup>3</sup>) равна отношению коли-

чества эквивалентов вещества  $B$   $n\left(\frac{1}{z_B} B\right)$  к объему раствора  $V_p$

$$C\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z_B} B\right)}{V_p} = \frac{m_B \cdot z_B}{M_B \cdot V_p}, \quad (1.16)$$

где  $z_B$  – эквивалентное число вещества  $B$ .

Вместо термина «молярная концентрация эквивалентов вещества  $B$ » на практике часто используют термин «нормальность» и сокращенное обозначение единицы молярной концентрации эквивалентов вещества – «н»

(н  $\equiv$  моль<sub>экв</sub>/дм<sup>3</sup>). Например,  $C\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = 5$  моль<sub>экв</sub>/дм<sup>3</sup> или 5н.

Так как

$$n\left(\frac{1}{z_B} B\right) = z_B \cdot n_B,$$

то

$$C\left(\frac{1}{z_B} B\right) = z_B \cdot C_B \quad (1.17)$$

*Моляльность вещества B* в растворе (символ  $C_m(B)$ , единица – моль/кг) – это количество растворенного вещества  $B$ , деленное на массу ( $m_S$ ) растворителя

$$C_m(B) = \frac{n_B}{m_S} \quad (1.18)$$

*Титр раствора вещества B* (символ  $T$ , единица – г/см<sup>3</sup>) – концентрация стандартного раствора, равная массе вещества  $B$  ( $m_B$ ), содержащегося в 1 см<sup>3</sup> раствора

$$T_B = \frac{m_B}{V_p} \quad (1.19)$$

*Массовая доля растворенного вещества B* (символ  $\omega_B$ , безразмерная величина) равна отношению массы растворенного вещества  $B$  к массе раствора ( $m_p$ )

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} = \frac{m_B}{V_p \cdot \rho}, \quad (1.20)$$

где  $\rho$  – плотность раствора.

*Молярная доля растворенного вещества B* (символ  $x_B$ , безразмерная величина) равна отношению количества этого вещества ( $n_B$ ) к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad (1.21)$$

$$\sum n_i = n_B + n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$$

Сумма молярных долей всех веществ раствора равна единице. Запись  $x_{(KCl)} = 0,02$  соответствует содержанию хлорида калия, равному двум молярным процентам.

При определении молярной доли газообразного вещества в газовой смеси уравнение (1.21) удобнее записать в виде

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (1.22)$$

где  $n_i$  – количество вещества  $i$ -того газа в газовой смеси.



Объемная доля растворенного вещества  $B$  (символ  $\varphi_B$ , безразмерная величина) равна отношению объема растворенного вещества ( $V_B$ ) к объему раствора ( $V_p$ )

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_p} \quad (1.23)$$

Запись  $\varphi_{(CCl_4)} = 0,15$  читается так: «объемная доля тетрахлорида углерода равна 15 %».

Для газовой смеси уравнение (1.23) обычно записывают в следующей форме

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}, \quad (1.24)$$

где  $V_i$  – объем  $i$ -го газа в смеси.

Массовая концентрация вещества  $B$  (символ  $\gamma_B$ , единица –  $\text{кг/м}^3$ ) равна массе растворенного вещества  $B$  ( $m_B$ ), деленной на объем раствора ( $V_p$ )

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V_p} \quad (1.25)$$

Понятие «концентрация» широко используется при изучении всех химических и химико-технологических дисциплин. Поэтому необходимо не только знать типы концентраций, но и уметь переходить от одной концентрации к другой. Рассмотрим некоторые случаи подобных переходов:

1) вывести формулу для пересчета массовой доли вещества  $B$  в молярную долю этого же вещества в растворе.

Для вывода формулы необходимо использовать следующие уравнения:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_B + m_S}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B};$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}; \quad n_S = \frac{m_S}{M_S}.$$

где  $n_B$  и  $n_S$  – количество вещества  $B$  и растворителя  $S$ ;  $m_B$  и  $m_S$  – масса вещества  $B$  и растворителя  $S$ ;  $M_B$  и  $M_S$  – молярная масса вещества  $B$  и растворителя  $S$ .

Выразим  $m_B$  через  $n_B$ , а  $m_S$  через  $n_S$

$$m_B = n_B \cdot M_B; \quad m_S = n_S \cdot M_S,$$

тогда

$$\omega_B = \frac{n_B \cdot M_B}{n_B \cdot M_B + n_S \cdot M_S} = \frac{1}{1 + \frac{n_S \cdot M_S}{n_B \cdot M_B}}$$

Отсюда

$$\frac{n_S}{n_B} = \frac{M_B}{M_S} \left( \frac{1}{\omega_B} - 1 \right);$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_S} = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_B}} = \frac{1}{1 + \frac{M_S}{M_B} \left( \frac{1}{\omega_B} - 1 \right)} = \frac{M_S \cdot \omega_B}{M_S \cdot \omega_B + M_B(1 - \omega_B)}$$

Проверим правильность вывода, подставив единицы измерения физических величин в полученную формулу

$$\frac{[\text{кг/моль}]}{[\text{кг/моль}] - [\text{кг/моль}]} = \frac{[\text{кг/моль}]}{[\text{кг/моль}]} = 1$$

Получаем безразмерную величину;  $x_B$  – безразмерная величина;

2) вывести формулу для пересчета молярной концентрации в моляльную.

Для получения искомой формулы необходимо использовать систему уравнений

$$C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad C_m = \frac{n_B}{m_S}; \quad V_p = \frac{m_p}{\rho}$$

где  $m_p$  и  $\rho$  – масса и плотность раствора.

Так как  $m_p = m_B + m_S = n_B \cdot M_B + m_S$ , получим

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{n_B \cdot \rho}{n_B \cdot M_B + m_S},$$

определим отсюда  $m_S$

$$m_S = \frac{n_B \cdot \rho - C_B \cdot n_B \cdot M_B}{C_B}$$

и подставим в выражение

$$C_m = \frac{n_B}{m_S} = \frac{n_B \cdot C_B}{n_B \cdot \rho - C_B \cdot n_B \cdot M_B} = \frac{C_B}{\rho - C_B \cdot M_B}$$

Таким образом, формула для пересчета молярной концентрации в моляльную получена. Проверим правильность вывода, подставив единицы измерения физических величин в полученную формулу

$$\frac{[\text{моль} / \text{дм}^3]}{[\text{кг} / \text{дм}^3] - [\text{моль} / \text{дм}^3][\text{кг} / \text{моль}]} = \frac{[\text{моль} / \text{дм}^3]}{[\text{кг} / \text{дм}^3]} = [\text{моль} / \text{кг}]$$

Единица измерения [моль/кг] соответствует моляльной концентрации;

3) вывести формулу для пересчета массовой доли в моляльность.

Для получения искомой формулы необходимо использовать следующие соотношения:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p}; \quad C_m = \frac{n_B}{n_S};$$

$$m_B = n_B \cdot M_B; \quad m_p = m_B + m_S.$$

Совместное решение этих уравнений позволяет произвести следующие преобразования:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} = \frac{n_B \cdot M_B}{n_B M_B + m_S} = \frac{1}{1 + \frac{m_S}{n_B} \cdot \frac{1}{M_B}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{C_m \cdot M_B}}$$

Отсюда

$$C_m = \frac{\omega_B}{(1 - \omega_B) M_B}$$

Проверим правильность вывода формулы с использованием единиц измерения

$$\frac{1}{[\text{кг} / \text{моль}]} = [\text{моль} / \text{кг}]$$

4) вывести формулу для пересчета молярной доли в молярность.

Для получения искомой формулы необходимо использовать соотношения

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}; \quad C_B = \frac{n_B}{V_p};$$

$$\rho = \frac{m_p}{V_p}; \quad m_B = n_B \cdot M_B; \quad m_S = n_S \cdot M_S$$

Вывод формулы начнем со следующих преобразований:

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_S} = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_B}},$$

отсюда

$$\frac{n_S}{n_B} = \frac{1 - x_B}{x_B},$$

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{n_B \cdot \rho}{m_B + m_S} = \frac{n_B \cdot \rho}{n_B \cdot M_B + n_S \cdot M_S} = \frac{\rho}{M_B + \frac{n_S}{n_B} M_S}$$

Подставив в последнее выражение  $\frac{n_S}{n_B} = \frac{1 - x_B}{x_B}$ , получим искомую формулу

$$C_B = \frac{\rho}{M_B + \left(\frac{1 - x_B}{x_B}\right) M_S} = \frac{\rho \cdot x_B}{x_B \cdot (M_B - M_S) + M_S}.$$

Проверим правильность формулы

$$\frac{[\text{кг} / \text{дм}^3]}{[\text{кг} / \text{моль}] + [\text{кг} / \text{моль}]} = \frac{[\text{кг} / \text{дм}^3]}{[\text{кг} / \text{моль}]} = [\text{моль} / \text{дм}^3].$$

**4. Различные структурные (формульные) единицы могут взаимодействовать между собой с образованием новых веществ, т.е. участвовать в химических реакциях.**

*Химические реакции* – превращение одних веществ в другие с изменением состава и химического строения и сопровождающиеся выделением или поглощением тепловой, световой, электромагнитной или других видов энергии.

В основе современного естествознания лежит общий *принцип сохранения материи и движения*, который был сформулирован М.В. Ломоносовым в 1748 г.

Частным случаем закона сохранения материи является **закон сохранения массы** при химических реакциях, открытый М.В. Ломоносовым в 1756 г. В настоящее время он формулируется следующим образом: *масса веществ, вступивших в реакцию, всегда равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.*

Антуан Лавуазье в 1774 г. подтвердил открытый Ломоносовым закон сохранения массы и при этом пришел еще к одному важному выводу: *при химических реакциях остается постоянной не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ, т.е. количество атомов каждого химического элемента до и после реакции должно быть одинаковым.*

**Закон сохранения энергии**, сформулированный в 1770 г. М.В. Ломоносовым, для химических реакций выражается следующим образом: *энергия системы, включающей вещества, вступившие в реакцию, равна энергии системы, включающей вещества, образовавшиеся в результате реакции.*

Вторым по значимости после принципа сохранения массы и энергии в химических реакциях является **закон постоянства состава химических соединений** (Пруст, 1799 – 1806 гг.), который в настоящее время формулируется следующим образом: *состав химического соединения, имеющего молекулярную структуру, остается постоянным независимо от способа его получения.* Такие соединения получили название *дальтонида*, например,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ,  $SO_3$ ,  $PCl_5$  и др. В отсутствие молекулярной структуры в данном агрегатном состоянии состав соединения зависит от условий его получения и предыдущей обработки.

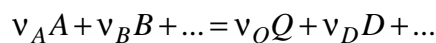
Такие соединения получили название *бертоллиды* (нестехиометрические соединения) или соединения переменного состава, например,  $TiO_{0,58-1,33}$ ,  $TiO_{1,45-1,56}$  и др.

При химическом взаимодействии происходит соединение неделимых атомов в молекулы таким образом, что молекула содержит различные атомы в строго определенных, постоянных и целочисленных отношениях. Это следует из установленного Д. Дальтоном в 1803 году **закона кратных отношений**, который формулируется следующим образом: *если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного элемента, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа* (например, в оксидах  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$  массы кислорода, приходящиеся на одну и ту же массу азота, относятся друг к другу как 1:2:3:4:5).

Необходимо отметить, что законы постоянства состава и кратных отношений выполняются при условии, что образующие химическое соединение элементы моноизотопны или же имеют строго постоянный изотопный состав.

Для химических реакций, в которых участвуют соединения с молекулярной структурой, справедлив **закон эквивалентов** (И.В. Рихтер, 1792 г.): *вещества вступают в химические реакции в относительных количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов.*

Согласно этому закону для химической реакции



выполняется равенство

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z_A}A\right)} = \frac{m(B)}{M\left(\frac{1}{z_B}B\right)} = \dots = \frac{m(Q)}{M\left(\frac{1}{z_Q}Q\right)} = \frac{m(D)}{M\left(\frac{1}{z_D}D\right)} \quad (1.26)$$

или в соответствии с формулой (1.10)

$$n\left(\frac{1}{z_A}A\right) = n\left(\frac{1}{z_B}B\right) = \dots = n\left(\frac{1}{z_Q}Q\right) = n\left(\frac{1}{z_D}D\right) \quad (1.27)$$

Если реакция протекает в растворе и даны молярные концентрации эквивалентов реагирующих веществ, то с учетом формулы (1.16) получаем уравнение

$$\begin{aligned} C\left(\frac{1}{z_A}A\right) \cdot V_p(A) &= C\left(\frac{1}{z_B}B\right) \cdot V_p(B) = \dots \\ &= C\left(\frac{1}{z_Q}Q\right) \cdot V_p(Q) = C\left(\frac{1}{z_D}D\right) \cdot V_p(D) \end{aligned} \quad (1.28)$$

где  $C\left(\frac{1}{z_A}A\right), C\left(\frac{1}{z_B}B\right), C\left(\frac{1}{z_Q}Q\right), C\left(\frac{1}{z_D}D\right)$  – молярные концентрации эквивалентов веществ  $A, B, Q, D$ ;  $V_p(A), V_p(B), V_p(Q), V_p(D)$  – объемы растворов веществ  $A, B, Q, D$ , дм<sup>3</sup>.

В случае реакции нейтрализации кислоты щелочью (или наоборот) на основании формулы (1.28) получим уравнение

$$C\left(\frac{1}{z_K}K - mY\right) \cdot V_p(K - mY) = C\left(\frac{1}{z_{щ}}щелочи\right) \cdot V_p(щелочи), \quad (1.29)$$

где  $C\left(\frac{1}{z_K}K - mY\right), C\left(\frac{1}{z_{щ}}щелочи\right)$  – молярные концентрации эквивалентов (нормальности) кислоты и щелочи;  $V_p(K - mY), V_p(щелочи)$  – объемы растворов кислоты и щелочи, дм<sup>3</sup>.

Для реакций веществ, находящихся в газовом состоянии и дающих газообразные продукты, действителен не только закон эквивалентов, определяющий отношение масс реагентов, но и **закон объемных отношений Гей-Люссака**, определяющий отношения объемов реагирующих и получающихся газов: *объемы вступающих в реакцию газов и газообразных продуктов реакции относятся друг к другу как небольшие целые числа при  $T = const$  и  $p = const$ .*

Объем газа ( $V$ ) зависит от условий, в которых находится газ: давления ( $p$ ), температуры ( $T$ ) и количества вещества ( $n_B$ ).

Функциональная зависимость между  $p$ ,  $V$  и  $T$  установлена в следующих законах:

1) *закон Гей-Люссака* – при постоянном давлении

$$\frac{V}{T} = const \quad (1.30)$$

2) *закон Бойля – Мариотта* – при постоянной температуре

$$p \cdot V = const \quad (1.31)$$

3) *объединенный газовый закон*

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1.32)$$

Связь объемов газов с числом заключенных в них частиц установлена Авогадро.

В 1811 году *Авогадро сформулировал закон*, согласно которому объемы газов при одинаковой температуре и давлении содержат одинаковое число молекул. *Из закона Авогадро следует*, прежде всего, что массы равных объемов различных газов при одинаковых температуре и давлении относятся друг к другу как молярные массы этих газов. Другими словами можно сказать, что плотности различных газов при одинаковых условиях пропорциональны их молекулярным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D, \quad (1.33)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы первого и второго газов;  $M_1$  и  $M_2$  – молярные массы первого и второго газов;  $D$  – относительная плотность, показывающая, во сколько раз первый газ тяжелее второго.

Формула (1.33) широко используется для определения молярной массы веществ, находящихся в газовом состоянии.

Авогадро установил, что 1 моль вещества содержит  $6,022 \cdot 10^{23}$  структурных (формульных) единиц. Это число названо постоянной Авогадро и обозначается  $N_A$ .

*Вторым следствием из закона Авогадро* является постоянство объема моля любого газа при одинаковых температуре и давлении. При нор-

мальных условиях ( $p = 101,3$  кПа,  $T = 273$  К) молярный объем газа составляет  $22,4$  дм<sup>3</sup>.

Соотношение, в котором между собой связаны значения давления, объема и температуры, называется *уравнением состояния*. Уравнение состояния идеальных газов, полученное на основании законов Гей-Люссака, Бойля – Мариотта и Авогадро, для произвольного количества вещества имеет вид

$$pV = nRT \quad (1.34)$$

где  $p$  – давление газа;  $V$  – его объем;  $n$  – количество вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  или  $8,31 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ , или  $8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Физический смысл универсальной газовой постоянной заключается в том, что она представляет собой работу расширения одного моля идеального газа при повышении температуры на 1 градус при постоянном давлении.

Уравнение состояния идеальных газов (1.34) в рассмотренном виде получило также название уравнения *Менделеева – Клапейрона*.

Общее давление смеси газов, согласно закону Дальтона, равно сумме *парциальных давлений*, т.е. давлений, которые оказывал бы каждый отдельный газ, если бы он один занимал объем, равный объему смеси газов при той же температуре. Парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению молярной доли этого компонента ( $x_i$ ) на общее давление

$$p_i = px_i, \quad (1.35)$$

где  $p$  – общее давление смеси;  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -того компонента.

Все приведенные законы и формулы позволяют производить количественные расчеты масс и объемов веществ, принимающих участие в химических реакциях, и являются фундаментом, позволяющим успешно изучать такие дисциплины как общая, неорганическая, органическая, аналитическая, физическая химия и химия поверхностных явлений и дисперсных систем, а также производить теххимические расчеты в специальных дисциплинах.



## Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Приведите примеры элементарных частиц и основные сведения о них.
2. Дайте определение атомной частицы. Какие типы атомных частиц вы знаете? Приведите примеры.
3. Дайте определение молекулярной частицы. Какие типы молекулярных частиц вы знаете? Приведите примеры.
4. Сформулируйте определение относительной атомной массы элемента. Чему равна атомная единица массы?
5. В чем различие понятий «масса вещества» и «количество вещества»? Дайте определение единицы измерения количества вещества – моль.
6. В чем различие понятий «относительная молекулярная масса» и «молярная масса»? В каких единицах измеряется молярная масса?
7. Разъясните современный смысл понятия «эквивалент». Как определить эквивалентное число? Приведите примеры.
8. Дайте определение понятия «количество вещества эквивалентов». Установите связь между количеством вещества и количеством вещества эквивалентов, молярной массой и молярной массой эквивалентов для вещества  $B$ .
9. Установите связь между количеством вещества  $B$  и его молярным объемом, количеством вещества эквивалентов  $B$  и его объемом эквивалентов.
10. Дайте определение молярной концентрации вещества  $B$ , молярной концентрации эквивалентов вещества  $B$ , молярности вещества  $B$  в растворе. Запишите формулы для их расчета. Назовите единицы измерения.
11. Дайте определение массовой, молярной и объемной доли вещества  $B$  в растворе. Приведите соответствующие формулы для расчета этих концентраций.
12. Дайте определение титра раствора вещества  $B$ .
13. Выведите формулы для пересчета концентраций:
  - 1)  $\omega_B \rightarrow C_B$ ;
  - 2)  $\omega_B \rightarrow C_m$ ;
  - 3)  $\omega_B \rightarrow C(\frac{1}{z_B} B)$ ;
  - 4)  $x_B \rightarrow C_B$ ;
  - 5)  $x_B \rightarrow C_m$ ;
  - 6)  $x_B \rightarrow C(\frac{1}{z_B} B)$ .
14. Чем отличаются дальтониды от бертоллидов? Приведите примеры.
15. Сформулируйте закон эквивалентов и приведите его математическое выражение для реакции.
16. Установите истинную формулу органического вещества, если известно, что при сжигании 4,60 г его было получено 8,80 г углекислого газа и 5,40 г воды. Плотность паров этого вещества по водороду равна 23,0.

17. При растворении 11,50 г смеси алюминия, меди и магния в соляной кислоте выделилось 7,00 дм<sup>3</sup> газа, измеренного при температуре 273 К и давлении  $0,81 \cdot 10^5$  Па. Не растворившийся остаток переведен в раствор концентрированной азотной кислотой. При этом выделилось 4,49 дм<sup>3</sup> (н.у.) газа. Определите состав исходной смеси.

18. Смешали 100,0 см<sup>3</sup> 0,200 н раствора серной кислоты ( $\rho = 1,005$  г/см<sup>3</sup>) и 200,0 см<sup>3</sup> раствора ее с молярной долей  $H_2SO_4$ , равной 0,29 ( $\rho = 1,60$  г/см<sup>3</sup>). Вычислите массовую долю  $H_2SO_4$  в полученном растворе.

19. Какой объем воды следует добавить к 1,00 дм<sup>3</sup> 50,0 %-ной серной кислоты ( $\rho = 1,40$  г/см<sup>3</sup>), чтобы получить 1,00 н раствор ( $\rho = 1,03$  г/см<sup>3</sup>).

## ТЕМА 2 СТРОЕНИЕ АТОМА

В конце XIX века было установлено, что атом является сложной частицей. Открытие электрона стимулировало появление ряда моделей атома. Первая модель атома, предложенная Томсоном, предполагала существование положительно заряженного облака, в которое вкраплены отрицательные электроны. Однако опыты Резерфорда по рассеиванию атомами  $\alpha$ -частиц показали, что положительный заряд и основная масса атома сконцентрированы в его ядре, а размеры ядра ( $\sim 10^{-15}$  м) намного меньше размеров самого атома ( $\sim 10^{-10}$  м). Это позволило Резерфорду предложить планетарную модель атома: в центре – массивное положительно заряженное ядро, а вокруг него двигаются (вращаются) отрицательно заряженные электроны. Однако эта модель противоречила законам классической электродинамики (электрон со временем неизбежно должен «упасть» на ядро) и не согласовывалась со спектральными данными (не могла объяснить природу спектров).

Бору удалось объяснить наблюдаемые закономерности, сохранив планетарную модель атома с помощью идеи квантования. Он постулировал дискретность момента количества движения электрона в атоме водорода, и из этого следовало, что электрон в атоме может иметь только дискретные, строго определенные значения энергии. Вторым постулатом Бора было утверждение о том, что, двигаясь по орбите, электрон не испускает и не поглощает энергию. Излучение (поглощение) энергии происходит лишь при переходе электрона с одной орбиты на другую. Теория Бора смогла объяснить природу простейших атомных спектров. В дальнейшем она была усовершенствована Зоммерфельдом. Однако, являясь полуклассической и основываясь только на постулатах, теория Бора – Зоммерфельда не могла объяснить и описать многие экспериментальные результаты. Например, в атомном спектре эта теория объясняла частоты спектральных линий, но не их интенсивность; многоэлектронные атомы (даже атом гелия, имеющий всего два электрона) не поддавались описанию. Эти недостатки удалось преодолеть лишь квантовой теории строения атома.

*В основе квантовой механики лежат три основополагающие идеи – квантование энергии электрона в атоме, двойственная природа электрона и принцип неопределенности Гейзенберга.*

Необходимо отметить, что законы, описывающие движение микрочастиц (к ним относятся фотоны, электроны и другие частицы), резко

отличаются от законов, определяющих движение больших тел – макрообъектов, к которым относятся все объекты, видимые в оптический микроскоп или невооруженным глазом. Микрообъекты могут обладать одновременно корпускулярными (корпускула – частица) и волновыми свойствами.

Впервые такая двойственная природа была установлена для света. С одной стороны, свет представляет собой поперечные электромагнитные колебания, а с другой, – это поток материальных частиц, получивших название световых квантов или фотонов. Волновые свойства света проявляются в явлениях интерференции и дифракции, а корпускулярные – в фотоэффекте и эффекте Комптона. При фотоэффекте фотоны, сталкиваясь с электронами металла, полностью передают им свою энергию  $h\nu$ . При этом энергия вылетающих из металла электронов равна  $E_{(e)} = h\nu - A$ , где  $A$  – работа выхода электрона (работа против сил, удерживающих электрон в металле),  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота.

Эффект Комптона проявляется в том, что фотоны, взаимодействуя с электронами, передают им часть своей энергии; в результате этого увеличивается длина волны и меняется распространение излучения – происходит его рассеяние.

Луи де Бройль предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотонам, но и любым другим материальным частицам, например, электронам. Движение электронов можно рассматривать как волновой процесс, при этом справедливо соотношение

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v_e}, \quad (2.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса электрона;  $v_e$  – скорость электрона;  $\lambda$  – длина волны.

В дальнейшем предположение де Бройля получило подтверждение в опытах Девиссона и Джермера, обнаруживших явление дифракции при прохождении пучка электронов через кристаллы металлов.

Одним из основных положений квантовой механики является соотношение неопределенностей, установленное Гейзенбергом. Согласно этому соотношению невозможно одновременно точно определить местоположение частицы и ее импульс  $p = m \cdot v$ . Соотношение неопределенностей имеет вид

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (2.2)$$

где  $\Delta x$  – изменение координаты  $x$ ;  $\Delta p_x$  – изменение импульса вдоль координаты  $x$ .

Таким образом, понятие о квантовании энергии, волновой характер движения микрочастиц, принцип неопределенности – все это показывает, что состояние электрона в атоме нельзя представить как движение материальной частицы по какой-то орбите. Квантовая механика отказывается от указания точного положения электрона в пространстве и заменяет его понятием статистической вероятности нахождения электрона в данной точке пространства или в элементе объема  $dV$  вокруг ядра.

В отличие от теории Бора – Зоммерфельда квантовая механика представляет собой стройную теорию, основанную на системе понятий, не содержащих противоречий, и все результаты, полученные в ней, находятся в соответствии с экспериментом.

Движение электронов в атоме в квантовой механике описывается с помощью уравнения Шредингера

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + (E - E_n) \psi = 0, \quad (2.3)$$

где  $\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$  – сумма вторых производных волновой функции  $\psi$  по координатам  $x, y, z$ ;  $m$  – масса электрона;  $E$  – полная энергия электрона;  $E_n$  – потенциальная энергия электрона;  $h$  – постоянная Планка.

Входящая в это уравнение переменная величина  $\psi$  («пси») называется **волновой функцией**. Квадрат модуля этой функции имеет определенный физический смысл, характеризуя вероятность нахождения частицы в данном месте пространства, а величина  $|\psi|^2 dV$  равна вероятности нахождения электрона в элементе объема  $dV$  в атоме.

В соответствии с физическим смыслом волновой функции она должна быть конечной, непрерывной и однозначной, а также обращаться в нуль там, где электрон не может находиться.

Решение уравнения Шредингера для реальных атомов является весьма сложным и не может быть рассмотрено на данном этапе обучения. Однако чтобы понять особенности поведения электрона в атоме, рассмотрим решение уравнения Шредингера на самом простом примере некоторой воображаемой системы – одномерного потенциального ящика. В этой модели электрон может двигаться только в одном направлении – по оси  $x$  в отрезке между  $x = 0$  и  $x = a$ .

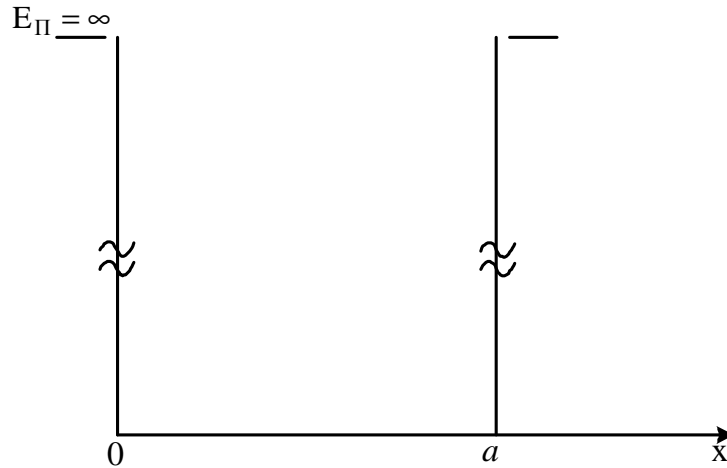


Рис. 2.1. Одномерный потенциальный ящик

В пределах этого отрезка ( $0 < x < a$ ) потенциальная энергия  $E_n$  остается постоянной и ее удобно приравнять к нулю. За пределами данного отрезка потенциальная энергия является бесконечно большой и поэтому частица не может выйти за его пределы (для этого понадобилось бы бесконечно большое возрастание ее энергии). Для случая нахождения электрона в одномерном потенциальном ящике уравнение Шредингера принимает вид

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi \quad (2.4)$$

Решением этого уравнения является функция

$$\psi = b \cdot \sin \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot x \quad (2.5)$$

В этом легко убедиться, если дважды продифференцировать  $\psi$  по  $x$ , т.е. найти  $\frac{d^2 \psi}{dx^2}$  для этой функции

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dx} &= b \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot \cos \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot x \\ \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= -b \left( \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \right)^2 \cdot \sin \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot x \end{aligned}$$

или

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi.$$

Так как в точках  $x = 0$  и  $x = a$  потенциальная энергия частицы должна быть бесконечно большой, то при этих значениях  $x$   $\psi = 0$ , а значит

$$\psi = b \cdot \sin \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot a = 0.$$

Но так как  $b \neq 0$  и  $a \neq 0$ , то

$$\sin \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot a = 0 = \sin n\pi,$$

где  $n = 1, 2, 3, 4$  и т.д.

Отсюда следует, что

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot a = n\pi$$

или

$$E = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m}. \quad (2.6)$$

Если  $\frac{h^2}{8a^2 m} = E_1$ , тогда уравнение (2.6) примет вид

$$E = n^2 E_1, \quad (2.7)$$

из которого следует, что энергия электрона в потенциальном ящике может принимать значения, кратные  $E_1$ . Таким образом, электрону в потенциальном ящике соответствуют определенные уровни энергии

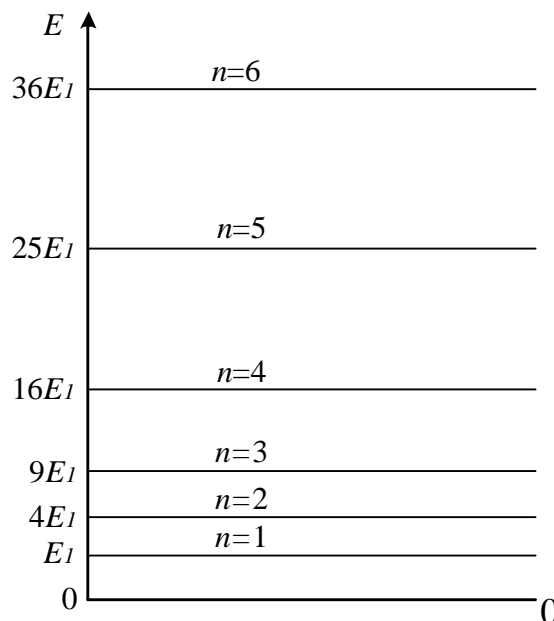


Рис. 2.2. Уровни энергии электрона в одномерном потенциальном ящике

Так как  $n \neq 0$ , то и  $E$  не может принимать нулевые значения, т.е. минимум энергии (нулевая энергия электрона) отвечает  $n = 1$ .

Для трехмерного потенциального ящика уравнение (2.7) примет вид

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)E_1, \quad (2.8)$$

где  $n_x, n_y$  и  $n_z$  могут принимать только целочисленные значения.

Графическое выражение характера зависимости волновой функции и  $|\psi|^2$  при  $n = 1, 2$  и  $3$  для электрона в одномерном потенциальном ящике представлено на рис. 2.3.

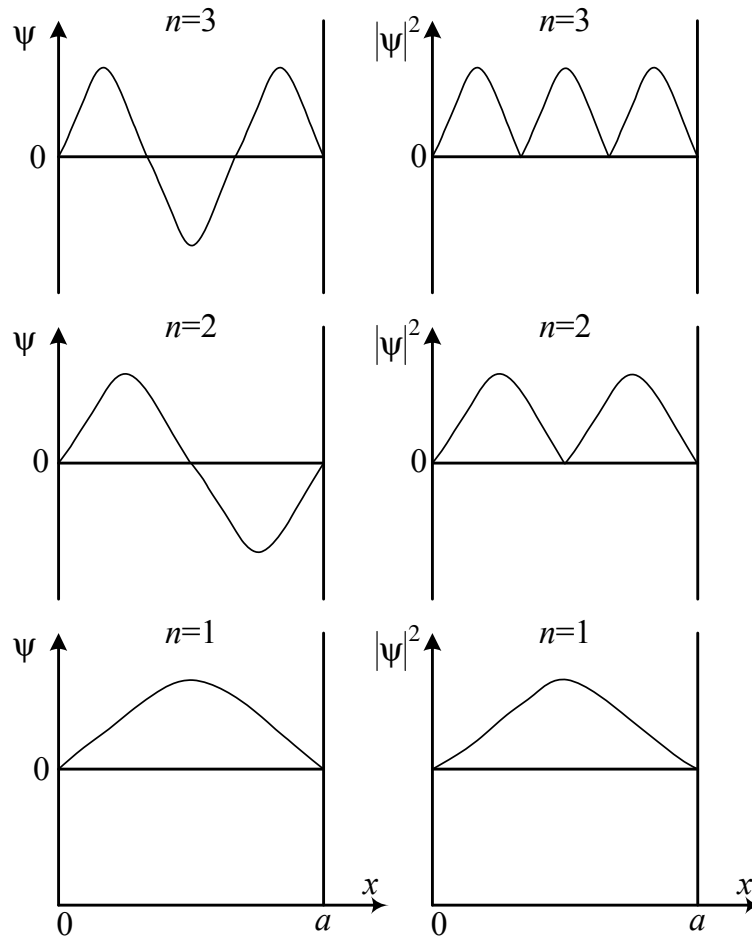


Рис. 2.3. Функции  $\psi$  и  $|\psi|^2$  электрона в одномерном потенциальном ящике при  $n=1, n=2$  и  $n=3$

Как видно из рисунка, вероятность нахождения электрона  $|\psi|^2$  в различных точках потенциального ящика неодинакова, а при значениях  $n > 1$  в некоторых точках она равна нулю, что совершенно невозможно с точки зрения классических представлений.



Установленные особенности поведения электрона в одномерном потенциальном ящике могут быть перенесены на более сложную систему – атом, в котором движение электрона ограничено с одной стороны ядром, к которому он может приблизиться только на определенное расстояние с энергией  $E_1$  при  $n = 1$ , а с другой стороны – внешней границей атома, за пределами которой поле ядра уже не влияет на электрон.

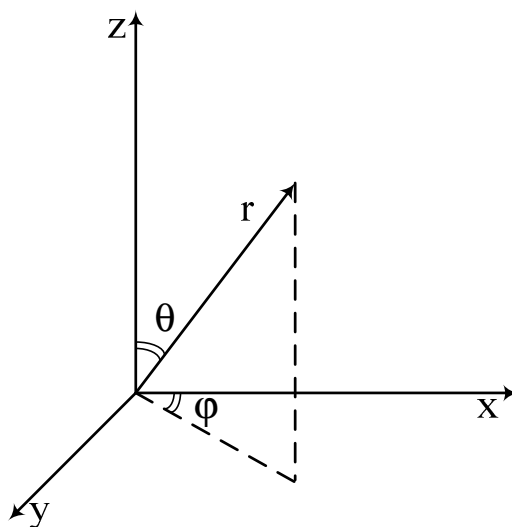
Таким образом, из уравнения Шредингера следует, что:

- 1) электрон в атоме может обладать строго определенными значениями энергии, т.е. для него существуют уровни энергии, а значит его энергия квантуется;
- 2) электрон не может «упасть» на ядро, т.к. в этом случае его энергия равнялась бы нулю;
- 3) волновая функция электрона всегда содержит безразмерные параметры, которые могут принимать целочисленные значения;
- 4) вероятность нахождения электрона в различных точках атома неодинакова;
- 5) в некоторых точках атома вероятность нахождения электрона равна нулю;
- 6) суммарная вероятность нахождения электрона в атоме должна быть равна единице, т.е. должно выполняться соотношение

$$\int |\psi|^2 dV = 1, \quad (2.9)$$

где  $dV$  – элемент объема атома.

Движение электрона в атоме удобно рассматривать в полярной системе координат, центр которой совпадает с ядром атома:



В этой системе вместо координат  $x$ ,  $y$  и  $z$  используются радиус-вектор  $r$  (расстояние от центра), и углы  $\theta$  (угол широты) и  $\varphi$  (угол долготы). Полярные координаты связаны с прямоугольными соотношениями

$$\begin{aligned}x &= r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi; & y &= r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi; \\z &= r \cdot \cos \theta\end{aligned}\quad (2.10)$$

При решении уравнения Шредингера в полярных координатах волновую функцию представляют в виде произведения

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi), \quad (2.11)$$

где выражение  $R(r)$  называется радиальной частью волновой функции, а произведение  $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$  – ее угловой частью.

Для водородоподобного атома (в поле ядра находится только один электрон) эти части имеют вид

$$R(r) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!z^3}{[(n+l)!]^3 n^4 a_0^3}} \cdot \left(\frac{2z \cdot r}{n \cdot a_0}\right)^l \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{n \cdot a_0}} \cdot L, \quad (2.12)$$

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \cdot (\sin^{|m|} \theta) \cdot P, \quad (2.13)$$

$$\Phi(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (2.14)$$

где  $a_0 = 0,53$ ;  $P$  – полином Лягерра;  $L$  – полином Лежандра;  $z$  – заряд ядра;  $i = \sqrt{-1}$ ;  $n$ ,  $l$  и  $m$  – квантовые числа, которые могут принимать следующие значения:

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty; \\l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1); \\m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l.\end{aligned}$$

В самом общем виде результат решения уравнения Шредингера для водородоподобного атома можно записать в следующем виде:

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m); \quad \Phi(\varphi) = f_3(m) \quad (2.15)$$

Как видно из формул (2.12) и (2.15), квантовые числа  $n$  и  $l$  входят в выражение функции  $R$ , поэтому они определяют функцию радиального распределения вероятности пребывания электрона в атоме. Произведение  $4\pi r^2 \cdot R^2(r)$  характеризует вероятность, отнесенную к единице расстояния от ядра атома, и является функцией радиального распределения электронной плотности. Кривые радиального распределения вероятности нахождения электрона для различных значений  $n$  и  $l$  представлены на рис. 2.4.

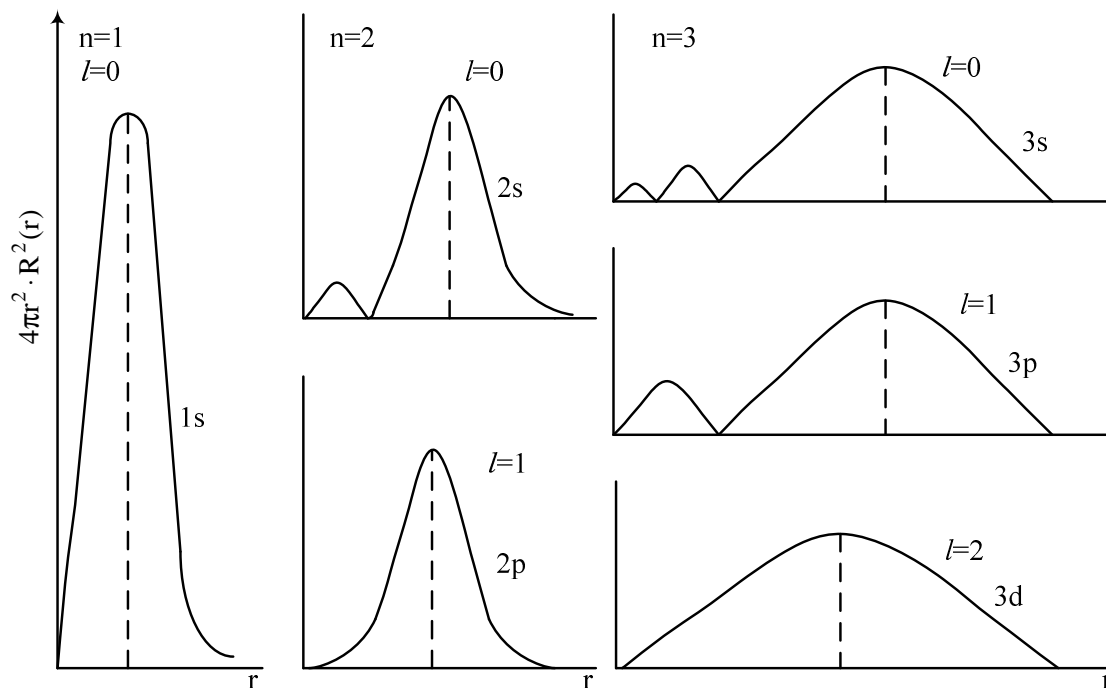


Рис. 2.4. Радиальное распределение вероятности нахождения электрона для различных значений  $n$  и  $l$

Как видно из рисунка, электрон может находиться в любой точке атома, но вероятность его пребывания на различных расстояниях от ядра неодинакова.

Часть пространства в атоме, где пребывание электрона наиболее вероятно, получила название «**электронное облако**», плотность которого в различных точках определяется величиной  $|\psi|^2$ . Поэтому вместо термина «**орбита**» в квантово-механической модели используется термин «**орбиталь**», под которым подразумевается совокупность положений электрона в атоме. Каждой орбитали соответствует определенное значение функции  $\psi$ .

Для характеристики состояния электронов в атомах используются следующие обозначения: величина квантового числа  $n$  обозначается цифрами, значения  $l$  – строчными буквами:

$l$  .....0 1 2 3 4 5

Обозначение..... $s$   $p$   $d$   $f$   $g$   $h$

В таблице 2.1 приведены выражения волновых функций  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$  для одноэлектронного атома при  $n = 1$ ,  $n = 2$  и  $n = 3$ .

Волновые функции  $\Psi_{n,l,m}$  одноэлектронного атома

Таблица 2.1

Орбиталь	Волновая функция	Радиальная часть	Угловая часть
1s	$\Psi_{100}$	$2z^{3/2} \cdot e^{-z \cdot r}$	$1/2\sqrt{\pi}$
2s	$\Psi_{200}$	$1/2\sqrt{2} \cdot z^{3/2} (2 - z \cdot r) \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{2}}$	То же
2p <sub>x</sub>	$\Psi_{211}$	$1/2\sqrt{6} \cdot z^{5/2} \cdot r \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{2}}$	$3/2\sqrt{\pi} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$
2p <sub>y</sub>	$\Psi_{21(-1)}$	$1/2\sqrt{6} \cdot z^{5/2} \cdot r \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{2}}$	$3/2\sqrt{\pi} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$
2p <sub>z</sub>	$\Psi_{210}$	$1/2\sqrt{6} \cdot z^{5/2} \cdot r \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{2}}$	$3/2\sqrt{\pi} \cdot \cos \theta$
3s	$\Psi_{300}$	$2/81\sqrt{3} \cdot z^{3/2} (27 - 18z \cdot r + 2z^2 \cdot r^2) \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$1/2\sqrt{\pi}$
3p <sub>x</sub>	$\Psi_{311}$	$2\sqrt{6}/243 \cdot z^{5/2} (6z \cdot r - z \cdot r^2) \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{3}/2\pi \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$
3p <sub>y</sub>	$\Psi_{31(-1)}$	$2\sqrt{6}/243 \cdot z^{5/2} (6z \cdot r - z \cdot r^2) \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{3}/2\pi \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$
3p <sub>z</sub>	$\Psi_{310}$	$2\sqrt{6}/243 \cdot z^{5/2} (6z \cdot r - z \cdot r^2) \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{3}/2\pi \cdot \cos \theta$
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	$\Psi_{320}$	$4/81\sqrt{30} \cdot z^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{5}/4\sqrt{\pi} (3\cos^2 \theta - 1)$
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	$\Psi_{321}$	$4/81\sqrt{30} \cdot z^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{15}/4\sqrt{\pi} \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi$
3d <sub>xy</sub>	$\Psi_{32(-1)}$	$4/81\sqrt{30} \cdot z^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{15}/4\sqrt{\pi} \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi$
3d <sub>xz</sub>	$\Psi_{322}$	$4/81\sqrt{30} \cdot z^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{30}/2\sqrt{2\pi} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi$
3d <sub>yz</sub>	$\Psi_{32(-2)}$	$4/81\sqrt{30} \cdot z^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{z \cdot r}{3}}$	$\sqrt{30}/2\sqrt{2\pi} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi$

Для наглядности обычно используют графическое представление волновых функций в виде «электронных облаков». Формы электронных облаков для различных состояний электронов представлены на рис. 2.5.

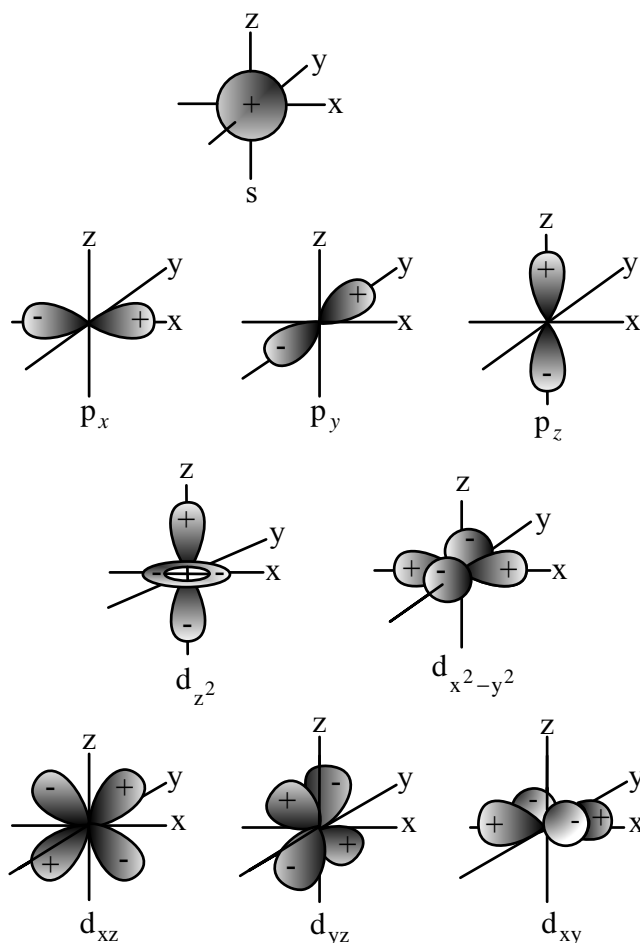


Рис. 2.5. Формы электронных облаков

Квантовые числа, фигурирующие в выражениях (2.12), (2.13) и (2.14), имеют определенный физический смысл.

**Главное квантовое число  $n$** , которое может принимать значения 1, 2, 3, 4, ... и т.д., характеризует удаленность электрона от ядра и в значительной степени определяет энергию электрона в атоме. Величина  $n$  указывает номер электронного слоя. Значению  $n = 1$  соответствует К-слой,  $n = 2$  – L-слой,  $n = 3$  – M-слой и далее N-, O-, P-, Q-слои и т.д.

**Орбитальное квантовое число  $l$** , которое может принимать значения 0, 1, 2, 3, ... ,  $(n - 1)$ , определяет момент количества движения электрона (момент импульса) и симметрию электронных облаков, а также оказывает существенное влияние на энергию электрона.

**Магнитное квантовое число  $m$** , которое может принимать значения 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$ , ... ,  $\pm l$ , характеризует проекцию момента количества движе-

ния электрона на ось  $z$  и определяет пространственное расположение электронных облаков. Энергии электронов при разных значениях  $m$  и  $l = \text{const}$  в отсутствии магнитного поля не отличаются.

Изучение спектров и другие исследования показали, что к квантовым числам  $n$ ,  $l$  и  $m$  необходимо добавить еще одно квантовое число – **спиновое** ( $m_s$ ), которое может принимать два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Это квантовое число характеризует собственный момент импульса электрона, связанный с вращением электрона вокруг собственной оси (по часовой стрелке и против нее).

Таким образом, движение электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами –  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $m_s$ .

В атоме электронные облака (орбитали) с одинаковым значением главного квантового числа  $n$  образуют электронный слой, которому соответствует определенный энергетический уровень ( $E_n$ ). Каждому энергетическому уровню одноэлектронного атома отвечает определенный набор атомных орбиталей, равный  $n^2$ . В таблице 2.2 показано распределение атомных орбиталей и максимальное количество электронов на них по электронным слоям (энергетическим уровням) для  $n = 1; 2; 3$ .

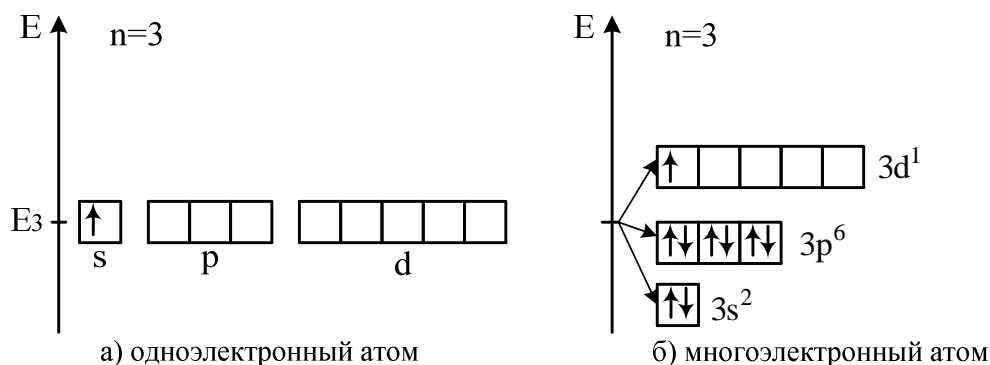
Таблица 2.2

Атомные орбитали в многоэлектронном атоме

$n$	$l$	$m$	Орбитали	Количество электронов
1	0	0	s	2 } 2
2	0	0	s	2 } 8
	1	$0, \pm 1$	$p_z, p_x, p_y$	6 } 8
3	0	0	s	2 } 18
	1	$0, \pm 1$	$p_z, p_x, p_y$	6 } 18
	2	$0, \pm 1, \pm 2$	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	10 } 18

Как видно из таблицы, первый (ближний к ядру) электронный слой (K-слой) включает одну s-орбиталь, второй (L-слой) – одну s- и три p-орбитали, третий (M-слой) – одну s-, три p- и пять d-орбиталей. Четвертый (N-слой) включает одну s-, три p-, пять d- и семь f-орбиталей и т.д., максимальное количество электронов в слое равно  $2n^2$ .

В многоэлектронном атоме в результате взаимного отталкивания электронов, а также проявления эффекта экранирования более удаленных электронов от воздействия ядра ближе расположенными к ядру электронами, происходит расщепление энергетического уровня на подуровни. В пределах данного электронного слоя электроны, находящиеся на s-, p-, d-, f- или других орбиталях, уже не обладают одинаковой энергией. Например, в третьем электронном слое ( $n = 3$ ) появляются три подуровня (s-, p-, d-подуровни)



Таким образом, так как в многоэлектронных атомах электрон движется не только в поле ядра, но и в поле других электронов, его энергия определяется значениями двух квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Зависимость энергии от  $l$  становится тем более заметной по сравнению с зависимостью от  $n$ , чем больше электронов содержит атом. В многоэлектронных атомах действует следующая закономерность: подуровни  $ns$ ,  $(n - 1)d$  и  $(n - 2)f$  сравнительно мало различаются по энергии и всегда имеют более низкую энергию, чем подуровень  $np$ .

Простое правило, описывающее атомные структуры, было найдено В.М. Клечковским: заполнение электронных оболочек в атомах элементов происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел  $n+l$ ; при равенстве этих сумм для двух оболочек сначала заполняется оболочка с меньшим значением  $n$  (табл. 2.3).

Таблица 2.3


Порядок заполнения электронами атомных орбиталей в соответствии с правилом Клечковского

$n$	$l$	$n + l$	АО	$n$	$l$	$n + l$	АО
1	0	1	1s	4	2	6	4d
2	0	2	2s	5	1	6	5p
2	1	3	2p	6	0	6	6s
3	0	3	3s	4	3	7	4f
3	1	4	3p	5	2	7	5d
4	0	4	4s	6	1	7	6p

$n$	$l$	$n+l$	АО	$n$	$l$	$n+l$	АО
3	2	5	3d	7	0	7	7s
4	1	5	4p	5	3	8	5f
5	0	5	5s	6	2	8	6d

В соответствии с правилом Клечковского в атомах реализуется следующий порядок заполнения электронами атомных орбиталей (рис. 2.6):

1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p7s5f6d...

  
 увеличение энергии

Орбитальное квантовое число  $l$

	0	1	2	3
	1	2	3	4
1	1s	2	Сумма ( $n+l$ )	
2	2s	2p	4	5
3	3s	3p	3d	6
4	4s	4p	4d	4f
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	6f
7	7s	7p	7d	7f

Главное квантовое число  $n$

Рис. 2.6. Схема последовательности заполнения электронных орбиталей в атоме по правилу  $n+l$

Распределение электронов по уровням и подуровням в многоэлектронных атомах осуществляется не произвольно, а в строгом соответствии с тремя основными принципами квантовой механики: принципом минимума энергии, принципом Паули, правилом Хунда.

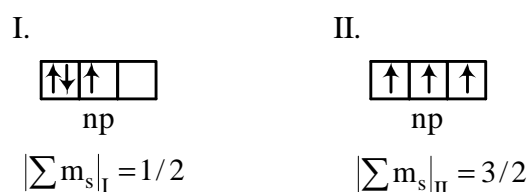
**Принцип минимума энергии** отражает стремление любого атома находиться в основном (невозбужденном) состоянии. Поэтому электрон в атоме всегда старается занять наиболее низкий энергетический подуровень (подуровень с наименьшей энергией).

В соответствии с **принципом Паули** каждая орбиталь не может содержать больше двух электронов, т.к. в атоме не могут находиться два электрона, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.



Поэтому если в одной атомной орбитали появляется второй электрон, то он будет иметь спиновое квантовое число с противоположным знаком. Схематично это можно изобразить с помощью клетки – квантовой ячейки (атомная орбиталь), в которой располагаются две противоположно направленные стрелки (электроны):  $\uparrow\downarrow$ . В этом случае говорят, что атомная орбиталь (АО) содержит спаренные электроны.

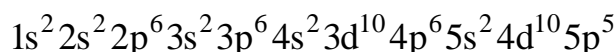
**Правило Хунда** требует, чтобы распределение электронов по орбиталям в пределах данного подуровня соответствовало максимальной по модулю сумме их спиновых квантовых чисел. Например, заселение вакантных трех p-орбиталей данного подуровня тремя электронами может происходить в двух вариантах:



Так как  $|\sum m_s|_{II} > |\sum m_s|_I$ , то вариант II соответствует устойчивому невозбужденному состоянию в соответствии с правилом Хунда.

Из правила Хунда следует, что наполовину заполненные электронами АО (по одному в каждой квантовой ячейке) являются наиболее устойчивыми.

Распределение электронов по различным АО называется **электронной конфигурацией атома (электронной формулой)**. Например, если атом содержит 53 электрона, то для него электронная конфигурация (электронная формула) будет иметь следующий вид (по правилу Клечковского):



Таким образом, в соответствии с квантово-механической теорией строения атома любой атом может быть представлен электронной конфигурацией, которая показывает распределение электронов по орбиталям и дает возможность описать его свойства.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Какие модели атома вам известны? Опишите их. В чем состоят их недостатки?
2. Какие идеи лежат в основе квантовой механики? В чем особенность законов, описывающих движение микробиъектов?

3. В чем состоит двойственная природа света и какие эффекты ее подтверждают?
4. В чем состоит гипотеза Луи де Бройля?
5. Приведите соотношение неопределенностей Гейзенберга и объясните его физический смысл.
6. Запишите уравнение Шредингера и укажите физический смысл волновой функции.
7. Рассмотрите решение уравнения Шредингера для одномерного потенциального ящика. Какие важные выводы, позволяющие понять особенности движения электрона в атоме, следуют из этого решения?
8. Приведите графическое выражение зависимости волновой функции и  $|\psi|^2$  для электрона, находящегося в одномерном потенциальном ящике. Какие важные выводы следуют из этой зависимости?
9. Рассмотрите математические выражения функций  $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\varphi)$ . Какие значения могут принимать параметры  $n, l, m$ ?
10. Приведите примеры радиального распределения вероятности нахождения электрона для различных значений  $n$  и  $l$ . Объясните физический смысл таких понятий, как «электронное облако», «орбиталь».
11. Нарисуйте формы электронных облаков для различных состояний электронов.
12. Какой физический смысл имеют квантовые числа  $n, l, m$ ?
13. Что понимают под энергетическими уровнями?
14. Объясните причину появления энергетических подуровней в многоэлектронном атоме.
15. Дайте определение правила Клечковского и покажите последовательность заполнения электронами атомных орбиталей.
16. В чем состоит принцип минимума энергии?
17. Сформулируйте принцип Паули. Что следует из него?
18. Как вы понимаете правило Хунда? Что из него следует?
19. Что называют электронной конфигурацией атома? Приведите примеры.

### ТЕМА 3

## ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМА

Периодический закон был открыт Д.И. Менделеевым при поисках классификации химических элементов в 1869 г.

Менделеев избрал за основу систематики элементов двойной критерий: атомную массу и химические свойства. Сопоставляя свойства различных элементов и их соединений, он пришел к выводу, что *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов (масс) элементов.*

Выражением периодического закона стала периодическая система элементов, представленная таблицей, в которой элементы расположены в определенном порядке в соответствии с увеличением атомных масс и изменением их свойств. При этом только Д.И. Менделееву удалось преодолеть преграду, стоявшую в то время на пути ученых различных стран. Во-первых, не все элементы были известны к началу работы (1868 г.). Во-вторых, атомные массы многих элементов были определены не точно. Только гений Менделеева позволил ему, руководствуясь величинами атомных масс и химическими свойствами, оставить пустые места в таблице для еще не открытых элементов, а также расположить некоторые элементы не по возрастанию их атомных масс, а по близости химических свойств (*Co* и *Ni*; *Ar* и *K*; *Te* и *I*; *Th* и *Ra*). Д.И. Менделеев предсказал существование в то время еще не открытых элементов, а для некоторых из них с большой точностью определил физические и химические свойства, например, для экасилиция, который впоследствии был открыт Винклером и назван германием (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Сравнение свойств экасилиция и германия

Свойства экасилиция, предсказанные Д.И. Менделеевым в 1871 г.	Свойства германия, открытого в 1886 г. Винклером
$A_r \approx 72$	$A_r = 72$
$\rho \approx 5,5 \text{ г/см}^3$	$\rho = 5,35 \text{ г/см}^3$
Металл не должен вытеснять водород из кислот	Не реагирует с разбавленными $HCl$ и $H_2SO_4$
Имеет оксид $ЭO_2$	Имеет оксид $GeO_2$
$\rho(ЭO_2) \approx 4,7 \text{ г/см}^3$	$\rho(GeO_2) = 4,7 \text{ г/см}^3$

Свойства экасилиция, предсказанные Д.И. Менделеевым в 1871 г.	Свойства германия, открытого в 1886 г. Винклером
ЭО <sub>2</sub> должен легко восстанавливаться до Э	$GeO_2 + H_2 \xrightarrow{t^\circ} Ge + H_2O$
Основные свойства Э(OH) <sub>4</sub> должны быть выражены слабо	Ge(OH) <sub>4</sub> – основные свойства не характерны
Соли должны разлагаться водой	Соли германия легко разлагаются водой, например, $GeCl_4 + H_2O = GeO_2 \downarrow + 4HCl$
ЭCl <sub>4</sub> – жидкость с $t_{кип} \approx 90^\circ C$ и $\rho \approx 1,9 \text{ г/см}^3$	GeCl <sub>4</sub> – жидкость с $t_{кип} \approx 83^\circ C$ и $\rho \approx 1,887 \text{ г/см}^3$

Второй вариант периодической системы, предложенный Д.И. Менделеевым в 1871 г. и являющийся прообразом современной 8-групповой таблицы (табл. 3.2), позволил ему предсказать 11 элементов, а также заурановые элементы.

В *группы* (вертикальный ряд) Д.И. Менделеев объединил элементы, имеющие, как правило, одинаковую валентность по кислороду в их высших оксидах, равную номеру группы.

Горизонтальные графы в таблице, включающие совокупность элементов, расположенные в порядке постепенного возрастания атомных масс, получили название *периодов*. Периоды начинаются с типично металлического элемента (кроме первого периода) и заканчиваются типично неметаллическим элементом.

Из семи периодов три (1, 2, 3) – малые, однорядные; первый содержит лишь два элемента; второй и третий – по восемь. Остальные периоды – большие; в двух из них (4 и 5) по 18 элементов, в 6-м – 32. Седьмой период не завершен.

Группы разделены на две подгруппы – главную и побочную. В главную подгруппу входят элементы всех периодов, а в побочную – только элементы 4 – 7 периодов.

В нижнюю часть периодической системы вынесены лантаноиды (14 элементов) и актиноиды (14 элементов).

В настоящее время существует много вариантов изображения периодической системы элементов. Наряду с распространенным коротким вариантом (предложен Д.И. Менделеевым) широко используются два длинно-периодных варианта. В этих вариантах главные подгруппы обозначаются буквой А, побочные – В (табл. 3.3 и 3.4).

Таблица 3.2

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева (короткая форма)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	H <sup>1</sup>													He <sup>2</sup>
2	Li <sup>3</sup>	Be <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>							Ne <sup>10</sup>
3	Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>							Ar <sup>18</sup>
4	K <sup>19</sup>	Ca <sup>20</sup>		Sc <sup>21</sup>	Ti <sup>22</sup>	V <sup>23</sup>	Cr <sup>24</sup>	Mn <sup>25</sup>	Fe <sup>26</sup>	Co <sup>27</sup>	Ni <sup>28</sup>			
	Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>	Br <sup>35</sup>							Kr <sup>36</sup>
5	Rb <sup>37</sup>	Sr <sup>38</sup>		Y <sup>39</sup>	Zr <sup>40</sup>	Nb <sup>41</sup>	Mo <sup>42</sup>	Tc <sup>43</sup>	Ru <sup>44</sup>	Rh <sup>45</sup>	Pd <sup>46</sup>			
	Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>	I <sup>53</sup>							Xe <sup>54</sup>
6	Cs <sup>55</sup>	Ba <sup>56</sup>		La <sup>57</sup>	Hf <sup>72</sup>	Ta <sup>73</sup>	W <sup>74</sup>	Re <sup>75</sup>	Os <sup>76</sup>	Ir <sup>77</sup>	Pt <sup>78</sup>			
	Au <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>							Rn <sup>86</sup>
7	Fr <sup>87</sup>	Ra <sup>88</sup>		Ac <sup>89</sup>	Rf <sup>104</sup>	Db <sup>105</sup>	Sg <sup>106</sup>	Bh <sup>107</sup>	Hs <sup>108</sup>	Mt <sup>109</sup>				
Лантаноиды														
	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Актиноиды														
	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

## Полудлинная 18-клеточная периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

группы периоды	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ					IB	IIБ	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	(H)																	1 H 0,053	2 He 0,029	
2	3 Li 0,157	4 Be 0,108											5 B 0,084	6 C 0,065	7 N 0,052	8 O 0,045	9 F 0,039	10 Ne 0,035		
3	11 Na 0,18	12 Mg 0,137											13 Al 0,143	14 Si 0,116	15 P 0,096	16 S 0,085	17 Cl 0,073	18 Ar 0,069		
4	19 K 0,216	20 Ca 0,169	21 Sc 0,157	22 Ti 0,148	23 V 0,14	24 Cr 0,145	25 Mn 0,128	26 Fe 0,123	27 Co 0,118	28 Ni 0,114	29 Cu 0,119	30 Zn 0,107	31 Ga 0,125	32 Ge 0,109	33 As 0,098	34 Se 0,092	35 Br 0,087	36 Kr 0,08		
5	37 Rb 0,229	38 Sr 0,184	39 Y 0,169	40 Zr 0,159	41 Nb 0,159	42 Mo 0,152	43 Tc 0,139	44 Ru 0,141	45 Rh 0,136	46 Pd (0,058)	47 Ag 0,129	48 Cd 0,118	49 In 0,138	50 Sn 0,124	51 Sb 0,114	52 Te 0,111	53 I 0,107	54 Xe 0,099		
6	55 Cs 0,252	56 Ba 0,206	57 La 0,192	72 Hf 0,148	73 Ta 0,141	74 W 0,138	75 Re 0,136	76 Os 0,127	77 Ir 0,123	78 Pt 0,122	79 Au 0,118	80 Hg 0,113	81 Tl 0,132	82 Pb 0,122	83 Bi 0,112	84 Po 0,121	85 At 0,114	86 Rn 0,11		
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac 0,19	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112								
Лантаноиды	58 Ce 0,197	59 Pr 0,194	60 Nd 0,191	61 Pm 0,188	62 Sm 0,185	63 Eu 0,182	64 Gd 0,171	65 Tb 0,177	66 Dy 0,175	67 Ho 0,172	68 Er 0,17	69 Tm 0,168	70 Yb 0,165	71 Lu 0,155						
Актиноиды	90 Th 0,179	91 Pa 0,18	92 U 0,178	93 Np 0,182	94 Pu 0,178	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

Примечание: рядом с элементами указаны орбитальные радиусы атомов в нанометрах.

После открытия предсказанных Д.И. Менделеевым химических элементов периодический закон и система получили всеобщее признание и стали широко использоваться на практике. Однако уровень развития теоретической физики и химии в то время не позволял объяснить причину периодичности свойств элементов, периодичность по рядам через 2, 8, 18 элементов, существование главных и побочных подгрупп и связь между ними, количество элементов в периодах, несоответствие в расположении *Co* и *Ni*, *Ar* и *K*, *Te* и *I*, положение лантаноидов, положение инертных газов. Наблюдаемые факты получили объяснение только после создания современной теории строения атома.

Долгое время ученые не придавали какого-либо значения порядковому номеру химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева, хотя еще в 1897 г. Ридберг пришел к заключению, что для закона периодичности значение порядкового номера элемента  $Z$  имеет больше преимуществ, чем значение атомных масс.

Впервые физический смысл порядкового номера раскрыл Ван-ден-Брук. Он теоретически доказал, что порядковый номер элемента равен заряду ядер его атомов. Эта гипотеза экспериментально была подтверждена работами Мозли (1913 г.) при изучении рентгеновских спектров. Он установил связь между волновым числом  $\bar{\nu}$  определенной линии рентгеновского спектра вещества и порядковым номером  $Z$  элемента

$$\sqrt{\bar{\nu}} = A(Z - b), \quad (3.1)$$

где  $A$  и  $b$  – константы.

Исследования Мозли позволили доказать, что заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента, и подтвердили правильность расположения элементов в периодической системе. После этого стало очевидно, что формулировку периодического закона необходимо изменить. Теперь его формулируют так: ***свойства элементов и их соединений являются периодической функцией положительного заряда ядра атомов элементов.***

В связи с этим претерпели эволюцию и некоторые основные понятия химии, например, понятие элемента. ***Химический элемент*** – это вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Таким образом, порядковый номер, определяющий заряд ядра атома, а не атомная масса, является важнейшим свойством элемента.

Так как атом электронейтрален, то знание величины заряда ядра дает полную информацию о количестве электронов в атоме данного элемента.

Это позволяет на основе принципа наименьшей энергии, принципа Паули, правила Хунда и правила Клечковского записать электронную конфигурацию (электронную формулу) для любого химического элемента периодической системы Д.И. Менделеева и выявить влияние электронного строения на их свойства (табл. 3.5).

Как видно из таблицы, у элементов *Cu, Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Gd, Pt, Au, Pa, U, Np, Cm, Bk* наблюдается некоторое отклонение от правила  $(n + l)$  при заполнении электронами АО, т.к. только в этом случае достигается минимальное значение энергии для электронных конфигураций. Необходимо отметить повышенную устойчивость конфигураций  $(n - 1)d^5$  и  $(n - 1)d^{10}$ , что приводит к эффекту перехода («провала») *ns*-электронов на  $(n - 1)d$ -орбитали у *Cu, Ag, Au, Cr* и *Mo*, а также энергетическую близость  $(n - 2)f$ - и  $(n - 1)d$ -орбиталей, приводящую к отклонению от правила  $(n + l)$  у части лантаноидов и актиноидов.

Анализ приведенных в табл. 3.5 электронных конфигураций позволяет выявить следующие общие закономерности в заполнении электронных оболочек (уровней) и орбиталей (подуровней) в атомах химических элементов:

1. Номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего уровня.
2. Номер периода обычно совпадает с числом заполненных электронами уровней у элементов этого периода (кроме палладия).
3. Каждый период начинается с заполнения *s*-подуровня нового уровня и заканчивается заполнением *p*-подуровня этого же уровня (кроме первого периода).
4. В каждом большом периоде, начиная с четвертого и элементов III группы, идет заполнение не внешнего энергетического уровня, а предвнешнего *d*-подуровня.
5. У лантаноидов и актиноидов идет заполнение предпредвнешнего *f*-подуровня.
6. Атомы благородных газов имеют на внешнем уровне 8 электронов (октет), два из которых расположены на *s*-, а 6 – на *p*-подуровне.
7. У элементов главных, или А-подгрупп, идет заполнение электронами *s*- и *p*-подуровней внешнего уровня и их общее количество равно номеру группы.
8. У элементов побочных, или В-подгрупп, идет заполнение электронами *d*-подуровня предвнешнего уровня.



Таблица 3.5

## Электронные конфигурации (формулы) атомов элементов

Период	Порядковый номер	Символ элемента	Электронная конфигурация	Период	Порядковый номер	Символ элемента	Электронная конфигурация
1	1	<i>H</i>	$1s^1$	6	56	<i>Ba</i>	$[Xe] 6s^2$
	2	<i>He</i>	$1s^2$		57	<i>La</i>	$[Xe] 5d^1 6s^2$
2	3	<i>Li</i>	$[He] 2s^1$		58	<i>Ce</i>	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$
	4	<i>Be</i>	$[He] 2s^2$		59	<i>Pr</i>	$[Xe] 4f^3 6s^2$
	5	<i>Be</i>	$[He] 2s^2 2p^1$		60	<i>Nd</i>	$[Xe] 4f^4 6s^2$
	6	<i>C</i>	$[He] 2s^2 2p^2$		61	<i>Pm</i>	$[Xe] 4f^5 6s^2$
	7	<i>N</i>	$[He] 2s^2 2p^3$		62	<i>Sm</i>	$[Xe] 4f^6 6s^2$
	8	<i>O</i>	$[He] 2s^2 2p^3$		63	<i>Eu</i>	$[Xe] 4f^7 6s^2$
	9	<i>F</i>	$[He] 2s^2 2p^5$		64	<i>Gd</i>	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$
	10	<i>Ne</i>	$[He] 2s^2 2p^6$		65	<i>Tb</i>	$[Xe] 4f^9 6s^2$
	3	11	<i>Na</i>		$[Ne] 3s^1$	66	<i>Dy</i>
12		<i>Mg</i>	$[Ne] 3s^2$		67	<i>Ho</i>	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$
13		<i>Al</i>	$[Ne] 3s^2 3p^1$		68	<i>Er</i>	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$
14		<i>Si</i>	$[Ne] 3s^2 3p^2$		69	<i>Tm</i>	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$
15		<i>P</i>	$[Ne] 3s^2 3p^3$		70	<i>Yb</i>	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$
16		<i>S</i>	$[Ne] 3s^2 3p^4$		71	<i>Lu</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$
17		<i>Cl</i>	$[Ne] 3s^2 3p^5$		72	<i>Hf</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^2 6s^2$
18		<i>Ar</i>	$[Ne] 3s^2 3p^6$		73	<i>Ta</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^3 6s^2$
4	19	<i>K</i>	$[Ar] 4s^1$	74	<i>W</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^4 6s^2$	
	20	<i>Ca</i>	$[Ar] 4s^2$	75	<i>Re</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^5 6s^2$	
	21	<i>Sc</i>	$[Ar] 3d^1 4s^2$	76	<i>Os</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^6 6s^2$	
	22	<i>Ti</i>	$[Ar] 3d^2 4s^2$	77	<i>Ir</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^7 6s^2$	
	23	<i>V</i>	$[Ar] 3d^3 4s^2$	78	<i>Pt</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^9 6s^1$	
	24	<i>Cr</i>	$[Ar] 3d^5 4s^1$	79	<i>Au</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	
	25	<i>Mn</i>	$[Ar] 3d^5 4s^2$	80	<i>Hg</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	
	26	<i>Fe</i>	$[Ar] 3d^6 4s^2$	81	<i>Tl</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	
	27	<i>Co</i>	$[Ar] 3d^7 4s^2$	82	<i>Pb</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	
	28	<i>Ni</i>	$[Ar] 3d^8 4s^2$	83	<i>Bi</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	
	29	<i>Cu</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^1$	84	<i>Po</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	
	30	<i>Zn</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^2$	85	<i>At</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	

Период	Порядковый номер	Символ элемента	Электронная конфигурация	Период	Порядковый номер	Символ элемента	Электронная конфигурация
4	31	<i>Ga</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$	7	86	<i>Rn</i>	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
	32	<i>Ge</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$		87	<i>Fr</i>	$[Rn] 7s^1$
	33	<i>As</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$		88	<i>Ra</i>	$[Rn] 7s^2$
	34	<i>Se</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$		89	<i>Ac</i>	$[Rn] 6d^1 7s^2$
	35	<i>Br</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5$		90	<i>Th</i>	$[Rn] 6d^2 7s^2$
	36	<i>Kr</i>	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$		91	<i>Pa</i>	$[Rn] 5f^2 6d^1 6s^2$
5	37	<i>Rb</i>	$[Kr] 5s^1$		92	<i>U</i>	$[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$
	38	<i>Sr</i>	$[Kr] 5s^2$		93	<i>Np</i>	$[Rn] 5f^4 6d^1 7s^2$
	39	<i>Y</i>	$[Kr] 4d^1 5s^2$		94	<i>Pu</i>	$[Rn] 5f^6 7s^2$
	40	<i>Zr</i>	$[Kr] 4d^2 5s^2$		95	<i>Am</i>	$[Rn] 5f^7 7s^2$
	41	<i>Nb</i>	$[Kr] 4d^4 5s^1$		96	<i>Cm</i>	$[Rn] 5f^7 6d^1 7s^2$
	42	<i>Mo</i>	$[Kr] 4d^5 5s^1$		97	<i>Bk</i>	$[Rn] 5f^8 6d^1 7s^2$
	43	<i>Tc</i>	$[Kr] 4d^5 5s^2$		98	<i>Cf</i>	$[Rn] 5f^{10} 7s^2$
	44	<i>Ru</i>	$[Kr] 4d^7 5s^1$		99	<i>Es</i>	$[Rn] 5f^{11} 7s^2$
	45	<i>Rh</i>	$[Kr] 4d^8 5s^1$		100	<i>Fm</i>	$[Rn] 5f^{12} 7s^2$
	46	<i>Pd</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^0$		101	<i>Md</i>	$[Rn] 5f^{13} 7s^2$
	47	<i>Ag</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^1$		102	<i>No</i>	$[Rn] 5f^{14} 7s^2$
	48	<i>Cd</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^2$		103	<i>Lr</i>	$[Rn] 5f^{14} 6d^1 7s^2$
	49	<i>In</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^1$		104	<i>Rf</i>	$[Rn] 5f^{14} 6d^2 7s^2$
	50	<i>Sn</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$		105	<i>Db</i>	$[Rn] 5f^{14} 6d^3 7s^2$
	51	<i>Sb</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^3$		106	<i>Sg</i>	$[Rn] 5f^{14} 6d^4 7s^2$
	52	<i>Te</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^4$		107	<i>Bh</i>	$[Rn] 5f^{14} 6d^5 7s^2$
	53	<i>I</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$		108	<i>Hs</i>	$[Rn] 5f^{14} 6d^6 7s^2$
	54	<i>Xe</i>	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$		109	<i>Mt</i>	$[Rn] 5f^{14} 6d^7 7s^2$
6	55	<i>Cs</i>	$[Xe] 6s^1$		110		$[Rn] 5f^{14} 6d^8 7s^2$

Рассматривая последовательности закономерного заполнения электронами уровней, можно составить схему конструкции периодической системы на основе электронных конфигураций атомов. Эта схема представлена на рис. 3.1.

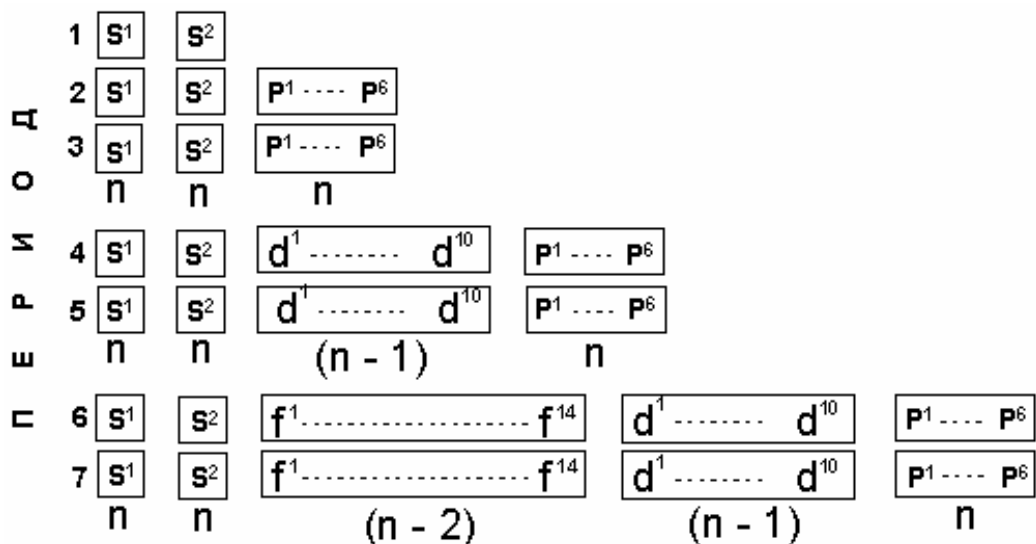


Рис. 3.1. Схема конструкции периодической системы на основе структуры электронных оболочек атомов ( $n$  – главное квантовое число, равное номеру периода)

Схема, приведенная на рис. 3.1, дает возможность раскрыть физический смысл периодического закона и ответить на все вопросы, касающиеся структуры периодической системы Д.И. Менделеева.

Физический смысл периодического закона состоит в том, что периодическое изменение свойств химических элементов находится в полном соответствии с периодически повторяющимися на все более высоких энергетических уровнях сходными электронными структурами атомов.

Из схемы также видно, что количество элементов в периодах определяется количеством возможных электронных конфигураций. В первом периоде только два элемента, т.к. возможны две электронные конфигурации –  $1s^1$  и  $1s^2$ , во втором и третьем – по восемь элементов ( $[ ]ns^1$ ,  $[ ]ns^2$ ,  $[ ]ns^2p^1$ ,  $[ ]ns^2p^2$ ,  $[ ]ns^2p^3$ ,  $[ ]ns^2p^4$ ,  $[ ]ns^2p^5$ ,  $[ ]ns^2p^6$ ), в четвертом и пятом – по 18 элементов (к перечисленным восьми нужно добавить еще десять электронных конфигураций, в которых заполняются  $(n - 1)d$ -орбитали от  $(n - 1)d^1$  до  $(n - 1)d^{10}$ ), в шестом – 32 элемента (к перечисленным 18 нужно прибавить 14 электронных конфигураций, в которых заполняются  $(n - 2)f$ -орбитали от  $(n - 2)f^1$  до  $(n - 2)f^{14}$ ).

Разделение групп элементов на подгруппы связано с особенностями электронного строения атомов. У элементов главных подгрупп (группы А) все валентные электроны находятся во внешнем электронном слое (на внешнем уровне) и заполняют  $s$ - и  $p$ -орбитали, а у элементов побочных подгрупп (группы В) часть валентных электронов находится на

d-орбиталях предыдущего электронного слоя (предвнешнем уровне) и это сказывается на свойствах этих элементов.

Вопросы, связанные с положением благородных газов, лантаноидов и актиноидов в периодической системе, в настоящее время решены с учетом электронного строения их атомов. Благородные газы помещены в VIIIА группу, т.к. у них полностью заполнены *ns*- и *np*-орбитали ( $He - 1s^2$ ). Семейства 14 лантаноидов и 14 актиноидов наиболее органично вписываются в длиннопериодную систему (см. табл. 3.4), где их положение соответствует закономерному увеличению порядкового номера. В короткопериодной системе они вынесены за пределы таблицы и представлены двумя горизонтальными строками (см. табл. 3.2).

С учетом электронного строения атомов все химические элементы делят на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы и поэтому в периодической системе (см. табл. 3.4) можно выделить четыре блока: *s*-блок (включает *s*-элементы), *p*-блок (включает *p*-элементы), *d*-блок (включает *d*-элементы), *f*-блок (включает *f*-элементы – лантаноиды и актиноиды).

Таким образом, периодическую систему Д.И. Менделеева нужно рассматривать как структурограмму строения атома любого ее элемента. Можно установить электронное строение атома любого элемента не только на основе отмеченной выше фактической последовательности заполнения подуровней, но и на основе самой таблицы переходя последовательно от элемента к элементу вплоть до заданного и установления по его положению в системе электронной конфигурации.

Наиболее важными параметрами, определяющими физические и химические свойства химических элементов и их соединений, являются радиус атома, энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность, степень окисления, число валентных электронов и орбиталей.

Вследствие волнового характера движения электронов атомы не имеют строго определенных границ, и поэтому за радиус свободного атома принимают теоретически рассчитанное положение главного максимума плотности внешних электронных облаков и называют его **орбитальным радиусом** (рис. 3.2, табл. 3.3).

Как видно из рис. 3.3, изменение радиусов в периодической системе носит периодический характер. В периодах радиусы в целом уменьшаются слева направо, что связано с увеличением заряда ядра атома и числа электронов, а значит с усилением взаимного электростатического притяжения. В группах сверху вниз радиусы в целом увеличиваются, т.к. увеличивается число электронных слоев в атомах.

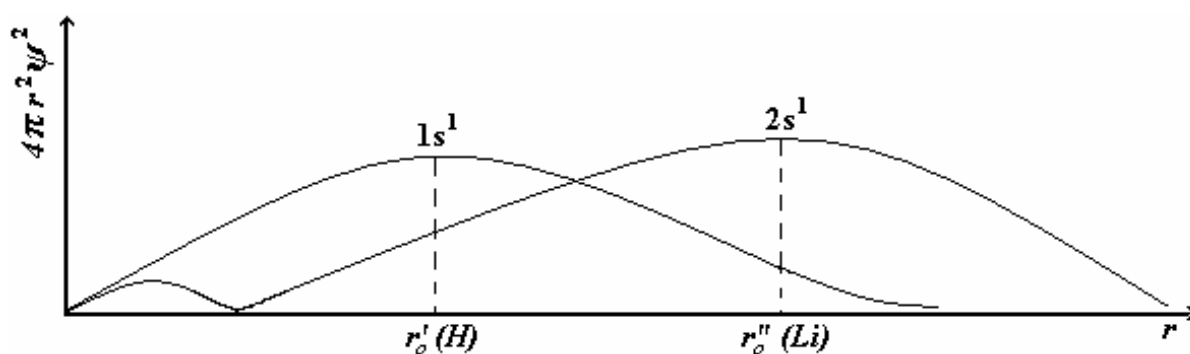


Рис. 3.2. Определение орбитальных радиусов ( $r_0$ ) с помощью кривых радиального распределения электронной плотности на примере  $H$  и  $Li$

Характер изменения радиуса в периодах и группах у s-, p-, d- и f-элементов отличается вследствие особенностей электронного строения их атомов.

Заполнение электронами d-орбиталей предвнешнего электронного слоя и f-орбиталей предпредвнешнего слоя приводит к уплотнению электронных оболочек, и поэтому радиус в ряду d- и f-элементов изменяется более плавно, чем это происходит у s- и p-элементов.

Так как на практике чаще приходится иметь дело не с изолированными атомами, а с химическими соединениями, в которых атомы связаны друг с другом тем или иным типом химической связи, вместо орбитальных радиусов используют *эффективные радиусы*. Эти радиусы определяют при изучении строения молекул и кристаллов (см. табл. 3.4).

Одной из важнейших характеристик атома является его способность отдавать или присоединять электроны.

Количественно эти свойства определяются *энергиями ионизации*  $E_u$  и *сродства к электрону*  $E_e$ . Энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома и удаления его на бесконечное расстояние, называется энергией ионизации, а энергетический эффект процесса присоединения электрона к нейтральному невозбужденному атому – сродством к электрону. Энергии  $E_u$  и  $E_e$  выражаются в килоджоулях на моль (кДж/моль) или электрон-вольт на моль (эВ/моль).

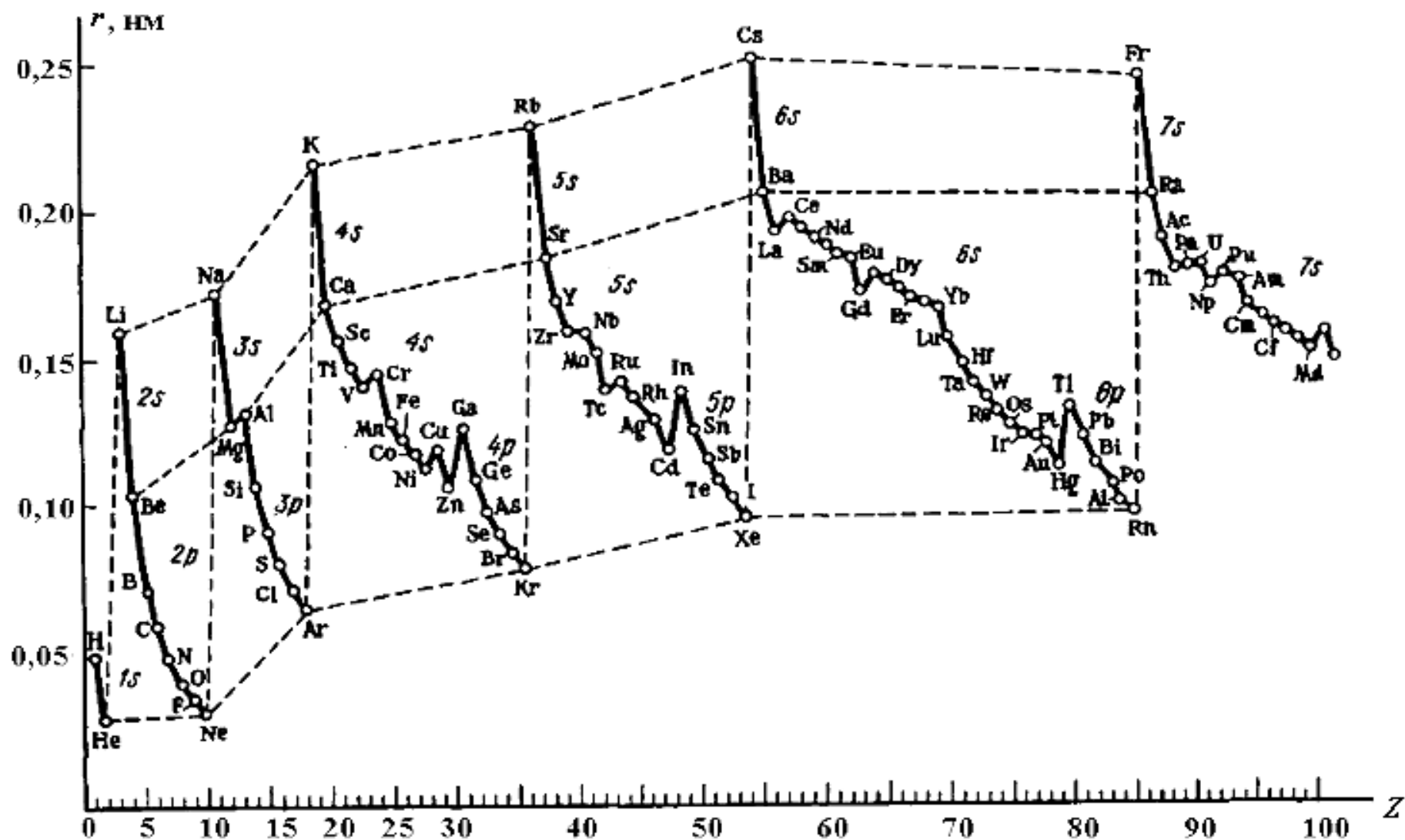


Рис. 3.3. Зависимость орбитальных радиусов атомов от номера элемента

Для многоэлектронных атомов энергии ионизации  $E_{u1}$ ,  $E_{u2}$ ,  $E_{u3}$  и т.д. соответствуют отрыву первого, второго, третьего и т.д. электронов. При этом всегда  $E_{u1} < E_{u2} < E_{u3}$ , т.к. отрыв каждого последующего электрона приводит к увеличению положительного заряда образующегося иона.

Изменение энергии ионизации в периодической системе носит периодический характер (рис. 3.4) и зависит от радиуса и электронной конфигурации атома. В периодах с уменьшением радиусов и увеличением числа электронов на внешнем энергетическом уровне энергия ионизации возрастает слева направо. Наименьшей энергией ионизации  $E_{u1}$  обладают s-элементы IA группы (*Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*), а наибольшей – p-элементы VIIA группы (благородные газы), у которых полностью завершён внешний электронный слой. В главных подгруппах по мере увеличения радиуса атома сверху вниз энергия ионизации  $E_{u1}$  уменьшается достаточно резко, а в побочных, наоборот, энергия ионизации увеличивается сверху вниз на фоне увеличения радиуса при переходе от IV к V периоду и практически одинакового радиуса у элементов V и VI периодов. Это связано с заполнением  $(n - 1)d$ - и  $(n - 2)f$ -орбиталей.

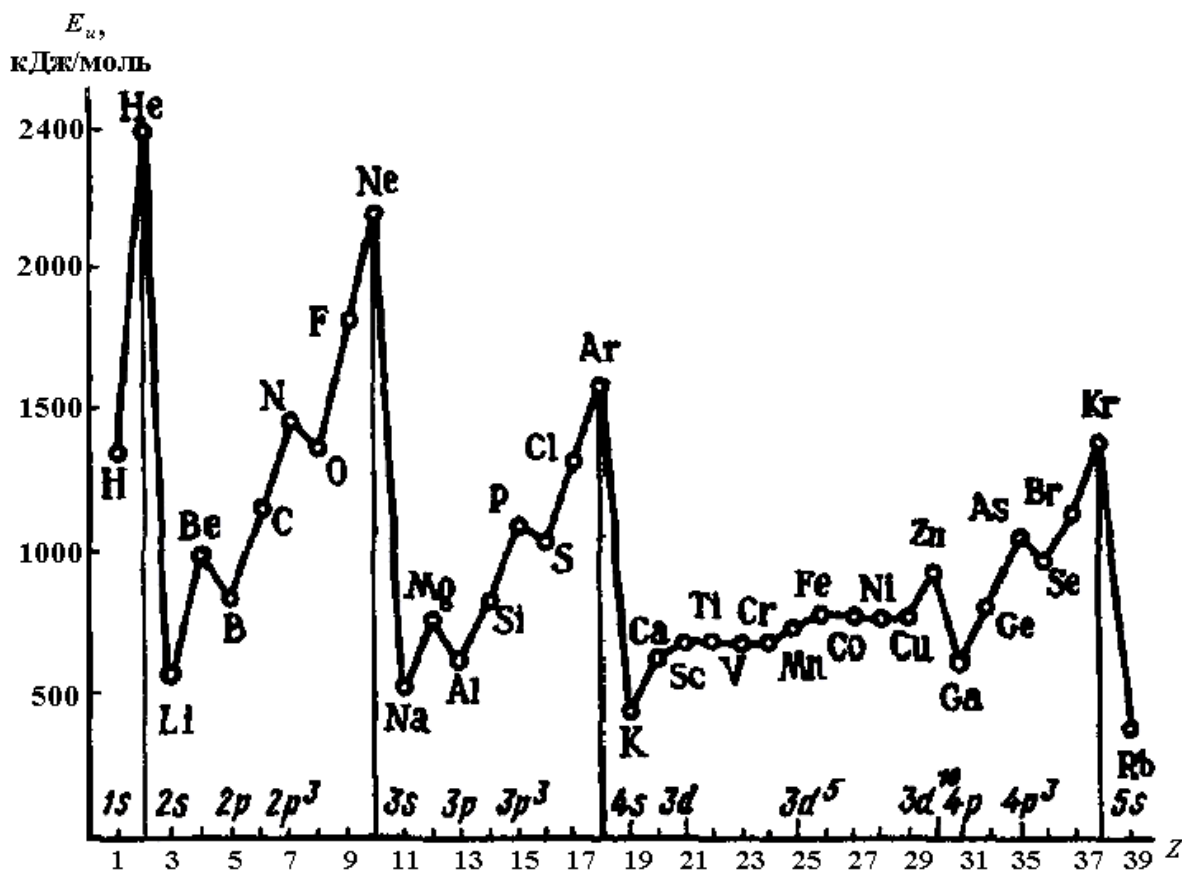


Рис. 3.4. Зависимость энергии ионизации атомов от атомного номера элемента

Характер изменения  $E_u$  и  $r$  в периодической системе можно объяснить с помощью представлений об эффектах экранирования, проникновения, d- и f-сжатия.

**Эффект экранирования** ядра обусловлен электронами внутренних слоев, которые ослабляют взаимодействие внешнего электрона с ядром. Проявление этого эффекта учтено в уравнении (3.1) введением постоянной  $b$ , названной постоянной экранирования. Разность  $(Z - b)$  равна эффективному заряду ядра  $Z_{эфф}$ . Величина  $b$  соответствует доле заряда ядра атома, приходящейся на экранирование. Вследствие экранирования заряда ядра внешний электрон испытывает меньшее влияние со стороны ядра, и поэтому с меньшей затратой энергии может быть удален от атома. Таким образом, чем сильнее проявляется эффект экранирования, тем меньше энергия ионизации  $E_u$ . В группах сверху вниз эффект экранирования усиливается, поэтому в главных подгруппах энергия ионизации уменьшается.

**Эффект проникновения** обусловлен тем, что электроны любой орбитали обладают определенной вероятностью находиться вблизи ядра. Это следует из кривых радиального распределения электронной плотности в атоме (см. рис. 3.2). Появление электронов на более близком к ядру расстоянии увеличивает их связь с ядром, а это отразится на энергии ионизации – она увеличится.

**Эффекты d- и f-сжатия** обусловлены заполнением электронами  $(n - 1)d$ - и  $(n - 2)f$ -орбиталей, что приводит к уплотнению электронных слоев, препятствует увеличению радиуса атома, а значит способствует увеличению энергии ионизации.

Необходимо также отметить, что повышенной стабильностью отличаются атомы (ионы), у которых  $np$ - или  $(n - 1)d$ -орбитали, либо не заселены электронами, либо заполнены наполовину, либо полностью заполнены, что приводит к повышению энергии ионизации, например:

Элемент	<i>Be</i>	<i>N</i>	<i>Ne</i>
Электронная конфигурация	$1s^2 2s^2 p^0$	$1s^2 2s^2 p^3$	$1s^2 2s^2 p^6$
$E_{u1}$ , эВ	9,3	14,5	21,6

Это нужно учитывать при объяснении свойств химических элементов и их соединений.

При более детальном изучении характера изменения энергии ионизации и радиуса атома химических элементов в периодической системе



можно выявить *внутреннюю* периодичность в периодах и *вторичную* периодичность в главных подгруппах. В качестве примера рассмотрим зависимости энергии ионизации от порядкового номера во втором периоде и главной подгруппе IV группы, а также радиуса в этой же подгруппе (рис. 3.5; 3.6; 3.7).

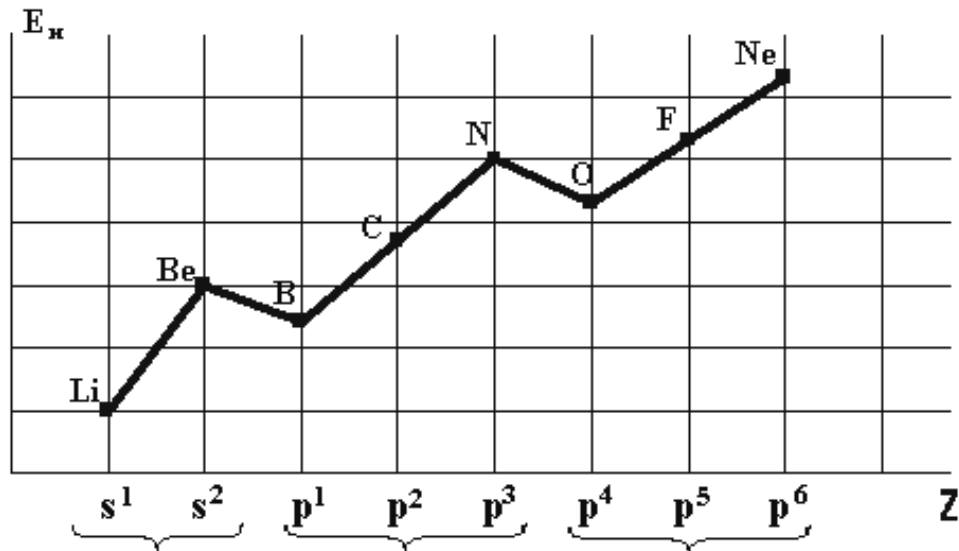


Рис. 3.5. Зависимость энергии ионизации от порядкового номера элемента во втором периоде

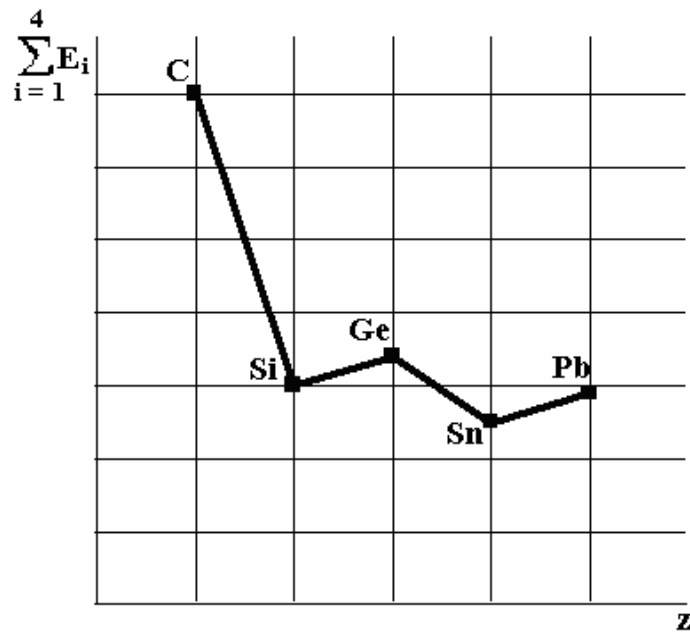


Рис. 3.6. Зависимость суммы  $E_{u1} + E_{u2} + E_{u3} + E_{u4}$  от порядкового номера элементов

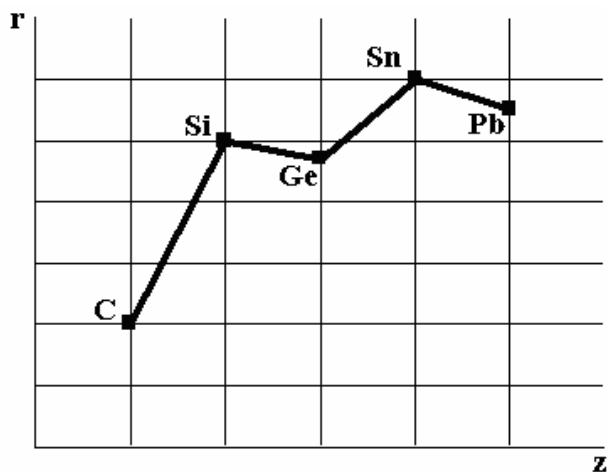


Рис. 3.7. Зависимость радиуса атомов элементов от их порядкового номера

Наблюдаемая на рис. 3.5, 3.6, 3.7 периодичность связана с особенностями электронного строения атомов элементов.

У бора и кислорода энергии ионизации ниже, чем у предшествующих им элементов (см. рис. 3.5). Это происходит потому, что в атоме бора проявляется эффект экранирования внешнего  $2p^1$  электрона экраном  $2s^2$ , который приводит к ослаблению связи единственного на  $2p$ -орбиталях электрона с ядром, а значит и к уменьшению энергии ионизации.

В атоме кислорода в отличие от электронной конфигурации азота ( $[He] 2s^2p^3$ ) происходит образование первой электронной пары на  $2p$ -орбиталях ( $[He] 2s^2p^4$ ), что вызывает взаимное отталкивание двух электронов на одной и той же орбитали. Это также приводит к некоторому понижению энергии ионизации.

Некоторое уменьшение радиусов и увеличение энергии ионизации у *Ge* и *Pb* связано с проявлением эффекта проникновения (см. рис. 3.6, 3.7).

У германия внешние  $p$ -электроны проникают под экран  $3d^{10}$ , а у свинца – под двойной экран  $3d^{10}$  и  $4f^{14}$ . Это упрочняет связь электронов с ядром и уменьшает размер атома.

При присоединении электрона к электрически нейтральному атому энергия может как выделяться, так и поглощаться. Обычно процесс присоединения одного электрона с образованием однозарядного отрицательного иона протекает с выделением энергии ( $E_{e1}$ ); исключение составляют элементы VIIA (благородные газы) и IIA групп. Энергетический эффект присоединения электрона к атому (средство к электрону) можно легко прогно-

зировать исходя из его электронной конфигурации. Так как наиболее устойчивыми являются конфигурации  $s^2$ ,  $p^3$ ,  $p^6$ ,  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ,  $f^0$ ,  $f^7$ ,  $f^{14}$ , то при потере или присоединении электронов система будет стремиться к одной из этих конфигураций. В качестве примеров рассмотрим энергии сродства к электрону для некоторых элементов:

Элемент	Переход к электронной конфигурации	$E_{el}$ , кДж/моль	Элемент	Переход к электронной конфигурации	$E_{el}$ , кДж/моль
	$\text{Э} + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$			$\text{Э} + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$	
<i>H</i>	$1s^1 \rightarrow 1s^2$	+72,8	<i>W</i>	$5d^4 \rightarrow 5d^5$	+48,0
<i>He</i>	$1s^2 \rightarrow 2s^1$	-21,0	<i>Ar</i>	$3p^6 \rightarrow 4s^1$	-36,0
<i>Li</i>	$2s^1 \rightarrow 2s^2$	+57,0	<i>C</i>	$2p^2 \rightarrow 2p^3$	+123,0
<i>Mg</i>	$2s^2 \rightarrow 2p^1$	-21,0	<i>N</i>	$2p^3 \rightarrow 2p^4$	-20,0
<i>F</i>	$2p^5 \rightarrow 2p^6$	+332,7	<i>Mn</i>	$3d^5 \rightarrow 3d^6$	-94

Из приведенных примеров видно, что переход в более устойчивое состояние сопровождается выделением энергии, а в менее устойчивое – поглощением энергии.

Энергии ионизации и сродства к электрону в совокупности характеризуют относительную способность атомов перетягивать к себе электроны от другого атома. Чем больше энергия ионизации, тем труднее удаляется электрон от данного атома и, наоборот, чем больше энергия сродства к электрону, тем сильнее он притягивает к себе электроны другого атома. Оба эффекта объединяет характеристика элемента, названная **электроотрицательностью** (ЭО). **Электроотрицательность** – это способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи.

Существует несколько шкал электроотрицательностей, но чаще всего используются шкала Полинга и шкала Олреда – Рохова (табл. 3.9).

Шкала Олреда – Рохова имеет преимущество по сравнению со шкалой Полинга, т.к. она учитывает эффект экранирования и дает удовлетворительные результаты даже в тех случаях, когда связь имеет ионный характер.

Из таблицы 3.9 следует, что в каждом периоде ЭО возрастает слева направо, а в группе убывает, как правило, сверху вниз. Таким образом, с увеличением ЭО металлические свойства убывают, а неметаллические – усиливаются. Чем больше разность ЭО двух элементов, тем полярнее связь между ними.

Важнейшей характеристикой химических элементов в их соединениях является **степень окисления**.

Таблица 3.9

Электроотрицательность s- и p-элементов  
(верхняя строка – шкала Полинга; нижняя – шкала Олреда – Рохова)

Период	Группа													
	IA		IIA		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA	
1	H ————— 2,1 ————— (H)													
2	Li	1,0	Be	1,5	B	2,0	C	2,5	N	3,0	O	3,5	F	4,0
		0,97		1,47		2,07		2,5		3,07		3,5		4,1
3	Na	0,9	Mg	1,2	Al	1,5	Si	1,8	P	2,1	S	2,5	Cl	3,0
		1,01		1,23		1,47		1,74		2,06		2,44		2,83
4	K	0,8	Ca	1,0	Ga	1,6	Ge	1,8	As	2,0	Se	2,4	Br	2,8
		0,91		1,04		1,82		2,02		2,2		2,48		2,74
5	Rb	0,8	Sr	1,0	In	1,7	Sn	1,8	Sb	1,9	Te	2,1	I	2,5
		0,89		0,99		1,49		1,72		1,82		2,01		2,21
6	Cs	0,7	Ba	0,9	Tl	1,8	Pb	1,8	Bi	1,9	Po	2,0	At	2,2
		—		0,99		—		—		—		—		—

**Степень окисления** – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что вещество состоит только из ионов. При определении степени окисления условно предполагают, что валентные электроны переходят к более электроотрицательным атомам и в результате образуются положительно и отрицательно заряженные ионы. В действительности же в большинстве случаев происходит не переход электронов, а только смещение электронной плотности от одного атома к другому. Несмотря на столь упрощенное рассмотрение этой характеристики, ее значение в химии очень велико.

Зная степень окисления, составляют формулы соединений, уравнения окислительно-восстановительных реакций и т.д. Изменение степени окисления элементов по группам и периодам носит периодический характер и отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом атомного номера (рис. 3.8).

Систематическое изучение и анализ химических и физических свойств простых веществ и различных соединений позволяет выявить три *основных вида периодичности*: вертикальную, горизонтальную и диагональную.

**Вертикальная периодичность** проявляется в *повторяемости сходства* свойств в вертикальных столбцах периодической системы. При переходе от предыдущего вертикального столбца к последующему наблюдается повторяемость характера изменения свойств в столбце сверху вниз или снизу вверх. В соответствии с этим видом периодичности элементы объединяются в группы. Вертикальная периодичность наблюдается в из-

менении значений атомных объемов, энергий ионизации и атомизации и других свойств. В каждой группе сверху вниз атомные объемы и радиусы увеличиваются, первые энергии ионизации в главных подгруппах уменьшаются, а в побочных – увеличиваются, энергии атомизации двухатомных молекул уменьшаются и т.д.

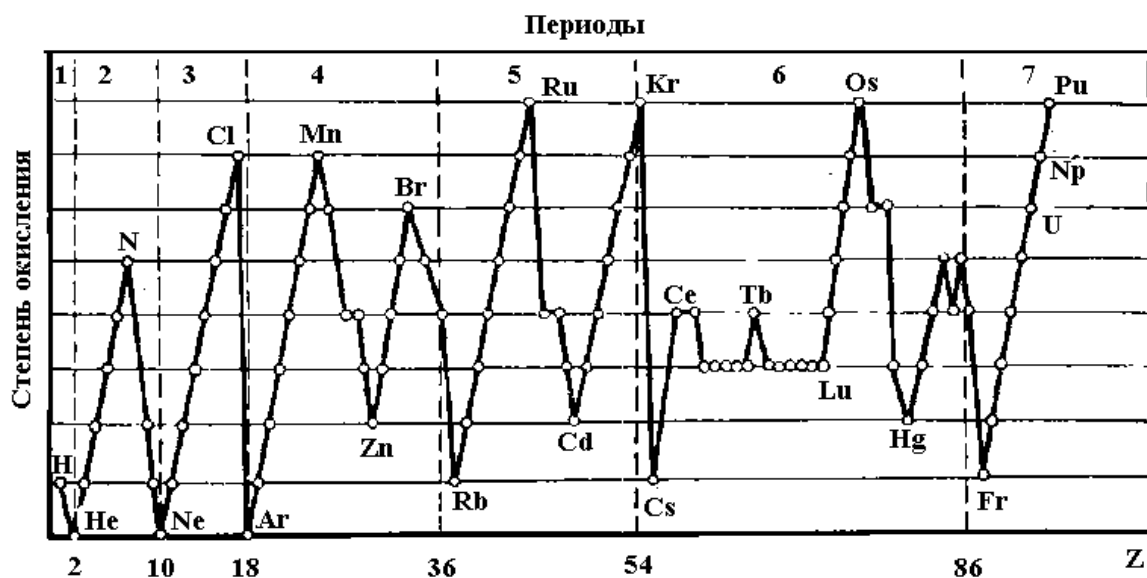


Рис. 3.8. Зависимость максимальной положительной степени окисления от порядкового номера элемента

**Горизонтальная периодичность** заключается в появлении максимальных и минимальных значений физико-химических свойств простых веществ и их соединений в пределах каждого периода. Этот вид периодичности проявляется в изменении энергии металлической связи, энергий атомизации двухатомных молекул, степени окисления, энергии сродства к электрону, энергии ионизации, температуры плавления и кипения.

Максимальные энергии металлической связи и атомизации двухатомных молекул, температуры плавления и кипения соответствуют на кривых «свойство» =  $f(Z)$  элементам с максимальным количеством непарных электронов атоме, а минимальные – с минимальным.

Максимумы на кривых  $E_{u1} = f(Z)$  соответствуют элементам с электронными конфигурациями  $[ ] ns^2$ ,  $[ ] ns^2p^3$  и  $[ ] ns^2p^6$ , т.е. с наиболее стабильными конфигурациями.

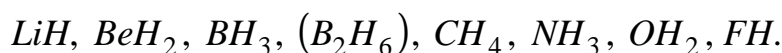
В соответствии с горизонтальной периодичностью происходит изменение степеней окисления элементов в периодах, например, во втором периоде

<i>Li</i> (+1)	<i>Be</i> (+2)	<i>B</i> (+3)	<i>C</i> (+4)	<i>N</i> (+3, -3)	<i>O</i> (-2)	<i>F</i> (-1)
$[He]2s^1p^0$	$2s^2p^0$	$2s^2p^1$	$2s^2p^2$	$2s^2p^3$	$2s^2p^4$	$2s^2p^5$

По мере заполнения внешних р-орбиталей более характерной становится отрицательная степень окисления, т.к. в этом случае устойчивая электронная конфигурация благородного газа легче достигается в результате присоединения недостающих электронов, чем в результате отдачи имеющихся.

Горизонтальная периодичность обнаруживается в изменении энергии сродства атомов элементов к электрону. В каждом периоде она имеет наименьшее значение у элементов IIА и VA групп, т.к. в этих группах атомы имеют устойчивые электронные конфигурации  $[ ] ns^2$  и  $[ ] ns^2 p^3$ .

На основе горизонтальной периодичности можно предсказать молекулярные формулы соединений элементов с водородом. Например, элементы второго периода образуют следующие соединения с водородом:



Число атомов водорода в молекуле достигает максимального значения у элементов IVA группы.

**Диагональная периодичность** проявляется в *повторяемости сходства* химических свойств простых веществ и их соединений по *диагоналям* периодической системы. Это связано с тем, что нарастание неметаллических свойств в периодах слева направо приблизительно уравнивается эффектом увеличения металлических свойств в группах сверху вниз.

В качестве примера рассмотрим *диагональное сходство* некоторых элементов:

1. *Литий и магний*: нитраты и карбонаты термически неустойчивы; относительно легко образуют нитриды при взаимодействии с азотом; гидроксиды, фториды, фосфаты и карбонаты малорастворимы в воде; соли склонны к образованию кристаллогидратов.

2. *Бериллий и алюминий*: одинаково реагируют с кислотами и щелочами; оксиды и гидроксиды амфотерны; галогениды подвергаются значительному гидролизу; сульфаты образуют двойные соли с сульфатом калия –  $K_2Be(SO_4)_2$  и  $KAl(SO_4)_2$ ; оксиды отличаются высокими температурами плавления.

3. *Бор и кремний*: простые вещества весьма инертны и тугоплавки; оксиды обладают кислотными свойствами; галогениды необратимо гидролизуются; кислоты  $H_3BO_3$  и  $H_4SiO_4$  очень слабые и склонны к полимеризации; их соли имеют цепочечную и циклическую структуры;  $H[BF_4]$  и  $H_2[SiF_6]$  – сильные кислоты.

Объединение вертикальной, горизонтальной и диагональной периодичности называют «*звездной периодичностью*». Сопоставление свойств данного элемента с соседними в периодической системе по всем направлениям дало возможность Д.И. Менделееву предсказать существование не известных в то время элементов, а геохимики звездную периодичность («геохимическую звезду») используют для прогнозирования поисков тех или иных соединений элементов в различных минералах и рудах.

Наряду с рассмотренными видами периодичности при сопоставлении электронного строения атомов элементов с их свойствами был выявлен ряд аналогий. *Групповая аналогия* проявляется в объединении элементов с одинаковым числом электронов на достраивающихся оболочках независимо от их типа. По этому признаку главные и побочные подгруппы объединяются в группы. Эта аналогия проявляется только в высшей степени окисления, отвечающей номеру группы, и пропадает в низших степенях окисления и тем более в свободном состоянии.

В пределах каждой группы можно выделить элементы, которые обладают более глубоким сходством между собой. Это сходство проявляется не только в высшей, но и во всех промежуточных степенях окисления и обусловлено не только одинаковым числом валентных электронов, но и *одинаковым типом орбиталей*, на которых эти электроны расположены. Эта более глубокая аналогия получила название *типовой аналогии*. Таким образом, элементы, принадлежащие одной подгруппе, являются *типовыми аналогами*. В длиннопериодной периодической системе типовые аналоги входят в состав групп А и В.

Характеризуя более глубокое сходство между элементами по сравнению с групповой аналогией, типовая аналогия тем не менее не полностью охватывает все особенности физико-химической природы отдельных элементов и их взаимосвязь с соседями по группе. Это связано с тем, что не учитывается качественное своеобразие электронного строения атомов элементов 2-го и 3-го периодов. Это своеобразие заключается в том, что у элементов этих периодов под валентной электронной оболочкой находится только атомный остов благородного газа. Такое же строение имеют атомы s-элементов не только малых, но и больших периодов. В атомах p-элементов больших периодов в отличие от s-элементов этих периодов валентным nsnp-орбиталям предшествуют (n – 1)d-орбитали в 4-м и 5-м и еще (n – 2)f-орбитали в 6-м периоде сверх электронной конфигурации благородного газа, например, в VA группе

<i>N</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>

Поэтому трудно ожидать полной аналогии в свойствах, например, фосфора и мышьяка в высших степенях окисления, т.к. у них отличаются электронные конфигурации условных ионов  $P^{+5}$  и  $As^{+5}$ :  $[P^{+5}] \rightarrow [Ne]$  и  $[As^{+5}] \rightarrow [Ar] 3d^{10}$ . В то же время в промежуточных положительных, а также в отрицательных степенях окисления у фосфора и мышьяка наблюдается *полная электронная аналогия*. С другой стороны, в промежуточных степенях окисления отсутствует какая-либо аналогия между элементом VA группы фосфором и элементами VB группы, например, ванадием.

Электронные конфигурации элементов VB группы имеют следующий вид:

V	Nb	Ta
$[Ar] 3d^3 4s^2$	$[Kr] 4d^4 5s^1$	$[Xe] 4f^{14} 5d^3 6s^2$

В высшей степени окисления +5 у ванадия так же, как и у фосфора условному иону  $V^{+5}$  соответствует электронная конфигурация благородного газа:  $P^{+5} \rightarrow [Ne]$  и  $V^{+5} \rightarrow [Ar]$ . Поэтому в высшей степени окисления у них проявляется аналогия.

Так как подобные закономерности в электронном строении наблюдаются и в других группах, можно ввести представление о *полной и неполной электронной аналогии*.

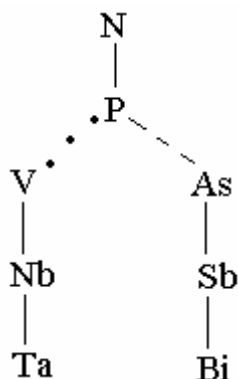
**Полными электронными аналогами** называются элементы, которые имеют сходное электронное строение во всех степенях окисления, чем и объясняется сходство их химических свойств. В рассматриваемой VA группе периодической системы полными электронными аналогами являются азот и фосфор; мышьяк, сурьма и висмут; ванадий, ниобий и тантал. У висмута и тантала в отличие от остальных элементов присутствуют полностью заполненные 4f-орбитали, наличие которых проявляется в лантаноидном сжатии. Но поскольку 4f-орбитали располагаются глубоко, они мало влияют на свойства и не нарушают характер электронной аналогии.

Элементы малых периодов проявляют электронную аналогию как с элементами главных подгрупп, так и с элементами побочных подгрупп и, следовательно, определяют облик группы в целом. Поэтому они называются **типическими**.

Атомы типических элементов – азота и фосфора – по электронному строению отличаются как от атомов элементов подгруппы мышьяка (в высшей степени окисления), так и от атомов подгруппы ванадия (во всех степенях окисления, кроме высшей). Это значит, что азот и фосфор по отношению к остальным элементам V группы являются **неполными электронными аналогами**.



В то же время аналогия в электронном строении между типическими элементами (*N* и *P*) и подгруппой мышьяка более близкая, т.к. они все являются типовыми аналогами. Характер электронной аналогии в V группе можно представить следующей схемой:



Здесь сплошной линией показана полная электронная аналогия, штриховой линией – неполная аналогия, а точками – аналогия только в высшей степени окисления (если она существует).

В отличие от групп IIIA – VIIA элементы групп IA и IIA (*s*-элементы) являются полными электронными аналогами, т.к. заполненные предвнешние *d*-орбитали у них отсутствуют.

Сравнивая между собой типические элементы 2-го и 3-го периодов можно отметить различие в электронном строении их атомов. Оно выражается в существовании вакантных *3d*-орбиталей у элементов 3-го периода, которые в определенных условиях могут принимать участие в химическом взаимодействии.

Для объяснения различия свойств элементов используют также понятие о **каиносимметричных орбиталях** («каинос» - новый). Орбитали, которые появляются в атоме впервые, называют каиносимметричными. К ним относятся *1s*-, *2p*-, *3d*-, *4f*- и т.д. орбитали. На кривых радиального распределения электронной плотности для всех таких орбиталей характерно наличие единственного максимума. Электроны, находящиеся на каиносимметричных орбиталях, сильнее связаны с ядром за счет ослабления эффекта экранирования, уменьшения орбитальных атомных радиусов, повышения энергии ионизации. Поэтому у каиносимметричных элементов сильнее проявляются неметаллические свойства. Представление о каиносимметрии позволяет понять, например, своеобразие свойств элементов 1-го периода (*H*, *He*) и особые свойства *p*-элементов 2-го периода по сравнению с другими типическими элементами (3-й период).

В побочных подгруппах d-элементов проявляется **контракционная аналогия** (*contraction* – сжатие), которая является результатом кайносимметрии 3d-орбитали (у элементов 4-го периода) и лантаноидного сжатия (f-сжатие) у элементов 6-го периода). Этот тип аналогии состоит в том, что d-элементы 5-го и 6-го периодов в группах более близки по свойствам, чем соответствующие элементы 4-го периода. Например, *Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W* обладают более близкими свойствами, чем их соседи по подгруппе *Ti, V, Cr*.

Используя представление о кайносимметрии, можно выделить более тонкий вид аналогии – **слоевую аналогию**. Слоевыми аналогами называют элементы, являющиеся типовыми аналогами, но **не имеющие** внешних или предвнешних кайносимметричных электронов. Например, *K, Rb, Cs* и *Fr* – слоевые аналоги, а *Li* и *Na* не являются слоевыми аналогами, так как у *Li* имеются внешние вакантные кайносимметричные 2p-орбитали, а у *Na* кайносимметричные 2p-орбитали предвнешнего слоя заполнены электронами.

Таким образом, периодический закон является фундаментальным законом природы, отражающим единство количественной (заряд ядра, число электронов, атомная масса) и качественной (распределение электронов, совокупность свойств) характеристик элементов. Построенная на его основе периодическая система отражает как взаимосвязь химических элементов между собой, так и особенности каждого из них и является мощным инструментом в познании окружающего мира и создании новых технологических процессов и материалов.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Что было выбрано Д.И. Менделеевым за основу систематики химических элементов? Дайте первоначальное определение периодического закона.
2. Что позволило Д.И. Менделееву правильно составить периодическую систему элементов? Какие трудности были при этом преодолены?
3. Какую структуру имел второй вариант периодической системы? Что представляли собой группы и периоды? Какие элементы входят в состав главных и побочных подгрупп?
4. Чем отличаются короткопериодная и длиннопериодные периодические системы?
5. На какие вопросы, касающиеся периодической системы, отсутствовали ответы в процессе ее создания?

6. В чем состояла гипотеза Ридберга?
7. Какой физический смысл порядкового номера элемента в периодической системе раскрыл Ван-дер-Брук?
8. В чем смысл закона Мозли? Какое значение имеет закон Мозли для понимания физического смысла периодического закона?
9. Дайте современную формулировку периодического закона Д.И. Менделеева.
10. Дайте определение химического элемента.
11. Напишите электронные конфигурации (электронные формулы) всех элементов периодической системы Д.И. Менделеева.
12. У каких элементов наблюдается отклонение от правила  $(n + l)$ ? Почему?
13. Назовите общие закономерности в заполнении электронных оболочек (уровней) и орбиталей (подуровней) в атомах химических элементов.
14. Нарисуйте схему конструкции периодической системы на основе электронных конфигураций атомов. На какие вопросы можно получить ответы, используя эту схему?
15. В чем состоит физический смысл периодического закона?
16. Почему в периодах разное количество химических элементов?
17. Почему группы разделены на подгруппы?
18. В чем смысл блочной системы?
19. Как решилась проблема размещения благородных газов, лантаноидов и актиноидов в периодической системе?
20. Назовите наиболее важные параметры, определяющие физические и химические свойства элементов.
21. Что принимается за орбитальный и эффективный радиусы?
22. Как изменяются радиусы атомов в периодах, группах, подгруппах? Почему?
23. Как изменяется энергия ионизации в периодах, группах, подгруппах? Почему?
24. В чем смысл «эффекта экранирования»? Как он влияет на характер изменения энергии ионизации?
25. В чем смысл «эффекта проникновения»? Как он влияет на энергию ионизации?
26. В чем смысл «эффекта d- и f-сжатия»? Как он влияет на радиус и энергию ионизации?

27. Какие электронные конфигурации являются наиболее устойчивыми?

28. В чем смысл внутренней периодичности? Проиллюстрируйте это на графике зависимости  $E_u$  от  $z$ . Объясните характер этой зависимости.

29. В чем смысл вторичной периодичности? Проиллюстрируйте это на примерах зависимостей  $E_u$  от  $z$  и  $r$  от  $z$ . Объясните причины наблюдаемой зависимости.

30. Что характеризует энергия сродства к электрону? Как изменяется эта энергия в периодической системе?

31. Дайте определение электроотрицательности. Как изменяется электроотрицательность в периодической системе?

32. Дайте определение степени окисления. Как изменяется степень окисления в периодической системе?

33. В чем проявляется вертикальная периодичность? Приведите примеры.

34. В чем проявляется горизонтальная периодичность? Приведите примеры.

35. В чем проявляется диагональная периодичность? Приведите примеры.

36. Что понимают под «звездной» периодичностью?

37. В чем проявляется групповая аналогия? Приведите примеры.

38. В чем проявляется типовая аналогия? Приведите примеры.

39. Что понимают под электронной аналогией? Чем отличаются полные и неполные электронные аналоги?

40. Какие орбитали называют кайносимметричными? Чем отличаются электроны, находящиеся на кайносимметричных орбиталях? Как это сказывается на свойствах элементов?

41. В чем смысл контракционной аналогии?

42. Какие элементы называют слоевыми аналогами?

## ТЕМА 4

### СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В процессе познания окружающего мира исследователей всегда интересовало, почему вещества отличаются по свойствам и как происходит превращение одних веществ в другие.

В настоящее время известно, что свойства веществ определяются атомным составом и строением молекул или кристаллов. Химические превращения сводятся к изменению атомного состава и строения молекул. Поэтому понимание химических процессов невозможно без знания основ теории строения молекул и химической связи.

Разработка модели электронного строения атома Резерфорда – Бора привела к созданию теории химической связи, осуществляемой путем перераспределения электронов между атомами. В 1916 году в двух независимых работах В. Косселя и Дж. Н. Льюиса были предложены основы этой теории.

Коссель считал, что атом любого элемента в процессе образования связи с другими атомами всегда стремится путем отдачи или присоединения электронов приобрести наиболее устойчивую электронную конфигурацию благородного газа. В результате такой передачи электронов атомы металлов приобретают положительный, а атомы неметаллов – отрицательный заряд, и соединение между ними обуславливается силами электростатического притяжения.

Льюис, в отличие от Косселя, предполагал, что связь между атомами осуществляется посредством общих электронных пар.

Образование электронных пар по Льюису происходит за счет того, что атомные орбитали взаимодействующих атомов взаимно проникаемы, и поэтому электроны могут одновременно входить в оболочку двух разных атомов. В результате образуется общая электронная пара. Если электроотрицательности элементов одинаковы, то электронная пара находится на равных расстояниях от ядер атомов, в противном случае она смещается в сторону более электроотрицательного элемента.

Механизм образования связи, предложенный Косселем, можно рассматривать как предельный случай полярной связи, когда пара связывающих электронов находится целиком у одного из атомов. Таким образом, теории Косселя и Льюиса позволяют ввести понятие о трех типах связи: неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной. Например, в молекулах  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $NaCl$  реализуются три типа связи:

Молекула	$\text{H} \vdots \text{H}$	$\text{H} \vdots \text{Cl}$	$\text{Na} \vdots \text{Cl}$
Тип связи	неполярная	полярная	ионная

В соответствии с современными квантово-механическими представлениями о строении атома химическая связь – это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

В качестве примера рассмотрим это перекрывание при образовании молекулы водорода. Пока атомы водорода далеки друг от друга (рис. 4.1), например, на расстоянии  $\sim 0,5$  нм, они не взаимодействуют между собой. Движение каждого электрона полностью описывается атомными волновыми функциями  $\psi_a$  и  $\psi_b$ , граничные поверхности 1s-орбиталей не пересекаются, и атомные орбитали не перекрываются.

При сближении атомов, когда расстояние между ядрами становится меньше  $\sim 0,3$  нм, графики  $\psi_a$  и  $\psi_b$  начинают перекрываться, а граничные поверхности – пересекаться. В результате образуется область перекрывания (заштрихованная область на рис. 4.2). В этой части пространства на движение каждого электрона оказывают влияние поля обоих ядер.

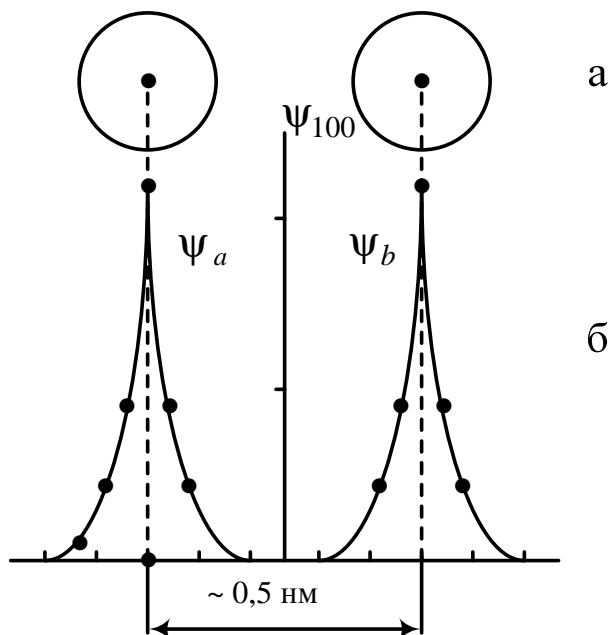


Рис. 4.1. Граничные поверхности (а) и графики 1s – АО (б) невзаимодействующих атомов водорода

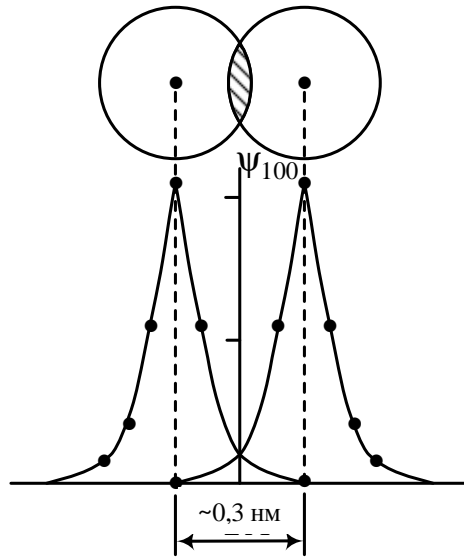


Рис. 4.2. Перекрывание атомных орбиталей (АО) двух атомов водорода

Так как химическая связь образуется в результате электростатического взаимодействия электронов и ядер атомов, рассмотрим соотношение сил притяжения и отталкивания в некоторой двухатомной молекуле  $AB$  в зависимости от местоположения электронов  $\bar{e}_1$  и  $\bar{e}_2$ . До образования молекулы  $AB$  электрон  $\bar{e}_1$  принадлежал атому  $A$ , а электрон  $\bar{e}_2$  – атому  $B$ .

Будем считать ядра атомов в молекуле неподвижными, а общие электроны вследствие их вероятностного характера движения могут находиться в межъядерном пространстве (рис. 4.3, а) или за его пределами (рис. 4.3, б).

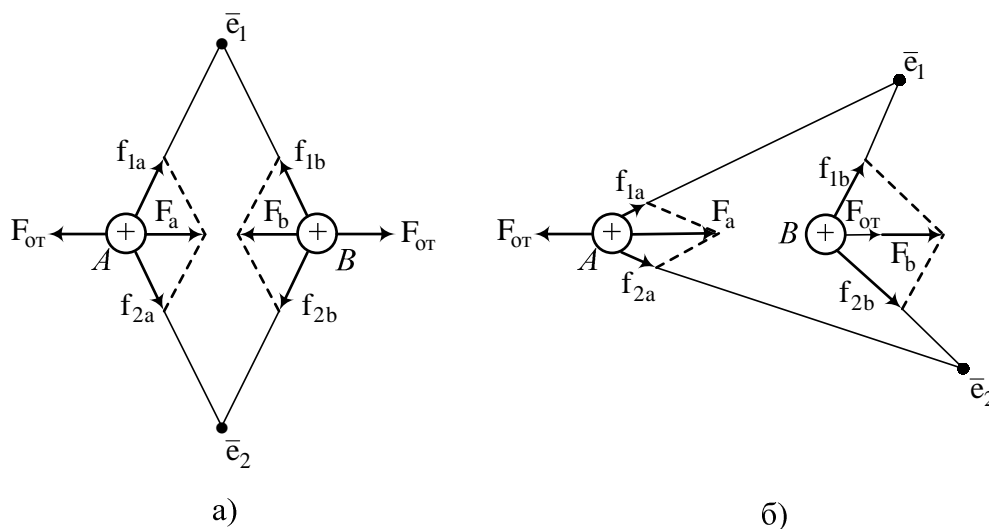


Рис. 4.3. Взаимодействие электронов с ядрами двух атомов:  
а – образование химической связи; б – отсутствие взаимодействия у двух атомов

Между заряженными частицами в молекуле  $AB$  будут действовать силы притяжения  $f_{1a}$  (между ядром  $A$  и  $\bar{e}_1$ ),  $f_{2a}$  (между ядром  $A$  и  $\bar{e}_2$ ),  $f_{1b}$  (между ядром  $B$  и  $\bar{e}_1$ ),  $f_{2b}$  (между ядром  $B$  и  $\bar{e}_2$ ),  $F_a$  (результатирующая сил  $f_{1a}$  и  $f_{2a}$ ),  $F_b$  (результатирующая сил  $f_{1b}$  и  $f_{2b}$ ), а также силы отталкивания  $F_{от}$  между ядрами атомов  $A$  и  $B$ . Молекула  $AB$  будет устойчивой только в том случае, когда силы отталкивания между ядрами  $F_{от}$  будут уравновешены силами притяжения  $F_a$  и  $F_b$ , т.е. должны выполняться равенства:  $F_a = F_{от}$  и  $F_b = F_{от}$  (см. рис. 4.3, а). Если же электроны будут находиться за пределами межъядерного пространства, например, правее ядра  $B$ , то в этом случае суммарная сила  $F = F_{от} + F_b$  будет удалять ядро  $B$  от ядра  $A$ , т.к. она больше силы притяжения  $F_a$ , и поэтому молекула  $AB$  образоваться не может (см. рис. 4.3, б).

Отсюда следует, что для связывания ядер двух атомов необходимо, чтобы электроны большую часть времени находились в пространстве между ядрами. Поэтому в молекуле эта область получила название **связывающей**, а область, нахождение электронов в которой способствует разъединению атомов, – **разрыхляющей**.

Важнейшей характеристикой молекулы, определяющей особенности ее строения и свойств, является энергия связи.

Среднее значение полной энергии взаимодействующих ядер и электронов равно сумме средних значений кинетической  $E_k$  и потенциальной  $E_n$  энергии:  $E = E_k + E_n$ . Из квантовой механики известно, что среднее значение полной энергии системы равно половине значения средней потенциальной энергии:  $E = 0,5E_n$ . Это равенство справедливо для любых многоэлектронных систем. Поэтому характер изменения средней потенциальной энергии определяет состояние системы в целом. На рис. 4.4 приведена зависимость средней потенциальной энергии иона  $H_2^+$  от расстояния между ядрами  $d$ . Кривая 1 отвечает состоянию, когда электрон находится в связывающей области. Наличие минимума на этой кривой свидетельствует о том, что при сближении ядер вначале преобладают силы притяжения и на расстоянии  $d_{H-H} = 0,106$  нм они уравновешиваются силами отталкивания, а потенциальная энергия становится минимальной. Дальнейшее сближение приводит к резкому увеличению сил отталкивания между ядрами, и потенциальная энергия системы также резко начинает увеличиваться. Минимум на кривой 1 отвечает наиболее устойчивому состоянию системы из двух протонов и одного электрона, т.е. устойчивому состоянию иона  $H_2^+$ . Минимальное значение энергии на кривой 1 соответствует энергии связи в ионе  $H_2^+$  ( $E_{H_2^+} = 255,7$  кДж/моль) при длине связи, равной 0,106 нм.



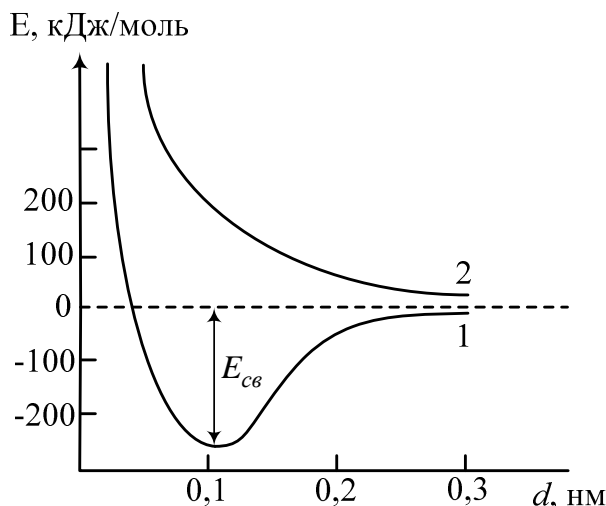
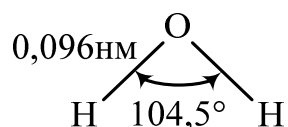


Рис. 4.4. Зависимость средней потенциальной энергии  $E_n$  иона  $H_2^+$  от величины межъядерного расстояния  $d$

Кривая 2 на рис. 4.4 соответствует состоянию, когда электрон находится в разрыхляющей области (за ядром) и поэтому при сближении ядер преобладают силы отталкивания между ними (см. рис. 4.3, б). Это приводит к возрастанию потенциальной энергии системы. В этом случае частица  $H_2^+$  образоваться не может.

Таким образом, в зависимости от положения электронов по отношению к ядрам можно выделить два энергетических уровня: связывающий ( $\sigma$ ) – соответствует нахождению электронов в связывающей области и разрыхляющий ( $\sigma^*$ ) – соответствует нахождению электронов в разрыхляющей области.

Наряду с энергией и длиной связи к основным параметрам молекулы относят также валентные углы и геометрическую форму. Например, для молекулы воды:  $d_{O-H} = 0,096$  нм,  $\angle HOH = 104,5^\circ$ ,  $E_{O-H} = 462$  кДж/моль, а форма молекулы – угловая:



Для описания химической связи в начале XX века возникли два метода: **метод молекулярных орбиталей** (МО-метод), развивался Малликеном, Хундом, Хюккелем и др., **метод валентных связей** – Гейтлером и Лондоном, Полингом, Слетером и др.

В основе *метода молекулярных орбиталей* лежат следующие основные положения:

1. При образовании многоатомной частицы из отдельных атомов электроны попадают в зону притяжения нескольких атомных ядер, т.е. становятся общими для всей частицы.

2. Электронные облака меняют свою форму – атомные орбитали трансформируются в молекулярные орбитали (МО). Число молекулярных орбиталей частицы должно быть равно числу исходных атомных орбиталей изолированных атомов. Из двух атомных орбиталей образуются две молекулярных: *связывающая* и *разрыхляющая*. Им соответствуют два энергетических уровня: *связывающий* и *разрыхляющий*.

3. В зависимости от симметрии связи молекулярных орбиталей относительно линии, соединяющей ядра атомов, возможны либо  $\sigma$ (сигма)-, либо  $\pi$ (пи)-, либо  $\delta$ (дельта)- молекулярные орбитали.

4. Распределение электронов по новым энергетическим уровням или МО производится в соответствии с принципом минимума энергии, правилами Паули и Хунда.

5. Если переход электронов на молекулярные орбитали приводит к понижению полной энергии молекулы по сравнению с суммарной полной энергией взаимодействующих атомов, то возникает химическая связь. В противном случае молекула не образуется.

6. Совокупность МО, занятых электронами, называется электронной конфигурацией молекулы (или другой сложной частицы).

Следовательно, для описания молекулы с помощью метода МО необходимо определить тип молекулярных орбиталей, их энергию и выяснить характер распределения электронов по орбиталям.

Чаще всего молекулярные орбитали находят с помощью линейной комбинации атомных орбиталей (метод МО ЛКАО).

Если 1s-орбитали атомов  $A$  и  $B$ , образующих молекулу  $AB$ , обозначить  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$ , то возможные комбинации можно записать

$$\Psi_+ = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B, \quad (4.1)$$

$$\Psi_- = C_3 \Psi_A - C_4 \Psi_B, \quad (4.2)$$

где  $C_1, C_2, C_3, C_4$  – коэффициенты, указывающие долю участия соответствующих атомных орбиталей в формировании молекулярных орбиталей  $\Psi_+$  и  $\Psi_-$ .

Молекулярная орбиталь  $\Psi_+$ , полученная в результате сложения атомных орбиталей (АО), называется *связывающей*, а молекулярная орбиталь  $\Psi_-$ , полученная в результате вычитания АО, – *разрыхляющей*.

Образование связывающей орбитали происходит в результате положительного перекрывания атомных орбиталей (они суммируются – формула 4.1), а разрыхляющих – в результате отрицательного перекрывания АО (они вычитаются – формула 4.2). Схема образования связывающих и разрыхляющих МО в результате перекрывания  $1s$ -орбиталей атомов  $A$  и  $B$  представлена на рис. 4.5.

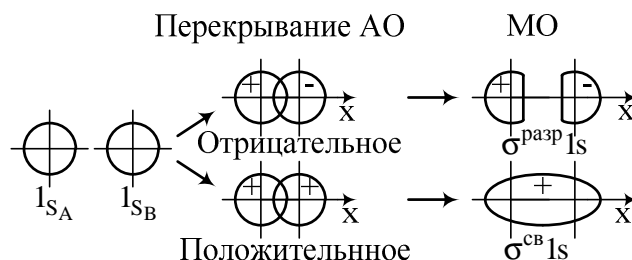


Рис. 4.5. Схема образования связывающей  $\sigma_s$  и разрыхляющей  $\sigma_s^*$  молекулярных орбиталей при перекрывании атомных  $s$ -орбиталей

Соотношение между энергиями исходных АО и образующимися МО удобно представлять с помощью энергетических диаграмм.

Энергетическая диаграмма МО молекулы  $AB$  (рис. 4.6) включает энергетические уровни атомных орбиталей  $1s_A$  и  $1s_B$  и уровни молекулярных орбиталей  $\sigma_s$  (связывающая) и  $\sigma_s^*$  (разрыхляющая).

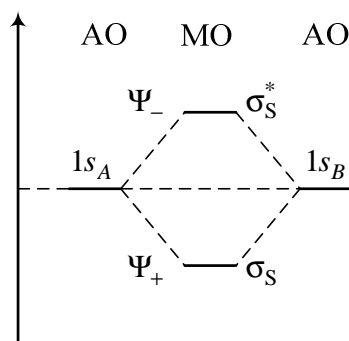


Рис. 4.6. Энергетическая диаграмма МО, образующихся при перекрывании  $1s$ -атомных орбиталей

Атомные орбитали  $1s_A$  и  $1s_B$  обладают одинаковой энергией, а энергии молекулярных орбиталей  $\sigma_s$  и  $\sigma_s^*$  отличаются между собой. Связывающая орбиталь  $\sigma_s$  энергетически более выгодна, чем атомные орбитали, и поэтому ее энергетический уровень располагается ниже уровня атомных орбиталей, а разрыхляющая орбиталь  $\sigma_s^*$ , наоборот, менее выгодна, чем исходные АО, и ее энергетический уровень располагается выше.

Так как  $1s_A$  и  $1s_B$  орбитали обладают одинаковой энергией, уровни  $\sigma_S$  и  $\sigma_S^*$  МО на диаграмме располагаются симметрично относительно уровней исходных АО. Симметричное расположение молекулярных энергетических уровней характерно для **гомоядерных** двухатомных молекул.

Если при образовании таких молекул наряду с s-орбиталями участвуют  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -орбитали, то комбинация атомных  $p_z$ -орбиталей (вытянуты вдоль оси z) дает молекулярные орбитали  $\sigma_Z$  и  $\sigma_Z^*$ , а комбинация  $p_x$ -,  $p_y$ -орбиталей приводит к образованию молекулярных  $\pi$ -орбиталей (перекрывание происходит вдоль линии, перпендикулярной линии, соединяющей центры атомов), соответственно:  $\pi_x$  и  $\pi_x^*$ ,  $\pi_y$  и  $\pi_y^*$ . Молекулярные орбитали попарно  $\pi_x$  и  $\pi_y$ ,  $\pi_x^*$  и  $\pi_y^*$  имеют одинаковую форму и энергию. Энергия молекулярной орбитали  $\sigma_Z$  в зависимости от энергетического различия исходных атомных s- и p-валентных орбиталей может быть ниже или выше энергии молекулярных орбиталей  $\pi_x$  и  $\pi_y$ . Если энергетическое различие s- и p-орбиталей велико, то молекулярная орбиталь  $\sigma_Z$  имеет меньшую энергию, чем орбитали  $\pi_x$  и  $\pi_y$ . При энергетической близости s- и p-орбиталей  $\pi_x$  и  $\pi_y$ -орбитали, наоборот, становятся энергетически более выгодными, чем  $\sigma_Z$ -орбиталь вследствие взаимного отталкивания электронов, находящихся на  $\sigma_S^*$  и  $\sigma_Z$  молекулярных орбиталях. У элементов IA – VA групп (начало периода) наблюдается незначительное различие в энергиях s- и p-орбиталей внешнего электронного слоя, а у элементов VIA – VIIA групп (конец периода), наоборот, это различие существенно. Поэтому их энергетические диаграммы различаются (рис. 4.7).

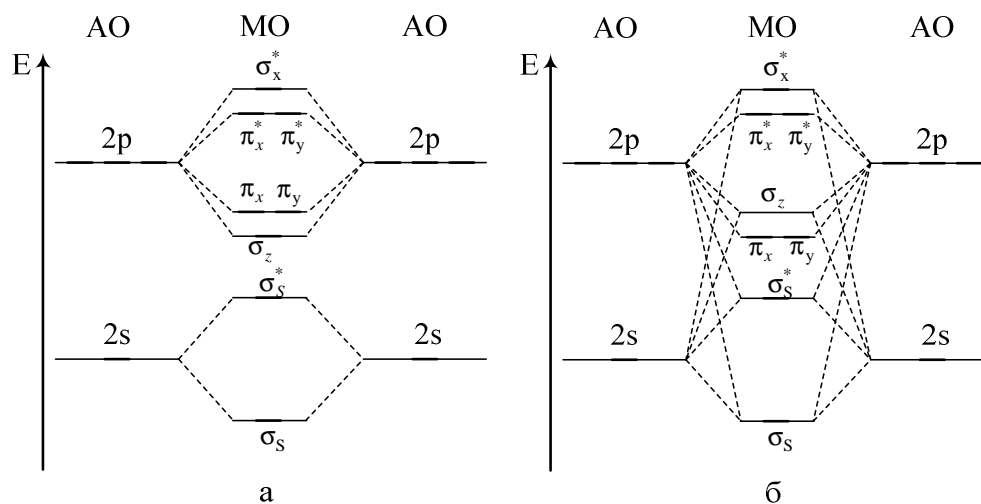


Рис. 4.7. Энергетические диаграммы s- и p-атомных и  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярных орбиталей двухатомных гомоядерных молекул элементов конца (а) и начала (б) периода

Составление полных атомно-молекулярных энергетических диаграмм можно заменить упрощенной диаграммой, в которой указывают только молекулярные орбитали. На них распределяют электроны в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Хунда. Сведения о распределении электронов по молекулярным орбиталям, энергии и длины связи (межъядерное расстояние), порядок связи для некоторых молекул и ионов элементов 2-го периода приведены в табл. 4.1. Порядок связи (кратность) определяют по формуле

$$ПС = \frac{\left( \begin{array}{l} \text{число } \bar{e} \text{ на связи} \\ \text{вающих орбиталях} \end{array} - \begin{array}{l} \text{число } \bar{e} \text{ на разрых-} \\ \text{ляющих орбиталях} \end{array} \right)}{2}$$

Таблица 4.1

Энергия, длина и порядок связи двухатомных гомоядерных молекул и ионов элементов 2-го периода

Молекулярные орбитали	$B_2$	$C_2$	$N_2$	$N_2^+$
$\sigma_z^*$	—	—	—	—
$\pi_x^* \pi_y^*$	— —	— —	— —	— —
$\sigma_z$	— —	— —	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
$\pi_x \pi_y$	$\uparrow$ —	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_s^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	3	2,5
Длина связи, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Энергия связи, кДж/моль	280,4	620	941	843
Молекулярные орбитали	$O_2^+$	$O_2$	$F_2$	$(Ne_2)$
$\sigma_z$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_x^* \pi_y^*$	$\uparrow$ —	$\uparrow$ —	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_x \pi_y$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_z$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	2,5	2	1	0
Длина связи, нм	0,112	0,121	0,142	—
Энергия связи, кДж/моль	642	494	159	—

Как видно из таблицы 4.1, в ряду молекул  $B_2 - C_2 - N_2$  по мере заполнения связывающих молекулярных орбиталей уменьшается межъядерное расстояние, увеличиваются порядок связи и энергия диссоциации. По мере заполнения разрыхляющих молекулярных орбиталей в ряду молекул  $N_2 - O_2 - F_2$ , наоборот, межъядерное расстояние возрастает, а порядок связи и энергия диссоциации уменьшаются. Молекула  $He_2$  вообще нестабильна из-за одинакового количества электронов на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях, т.е. порядок связи у двухатомных молекул благородных газов равен нулю, и поэтому эти газы одноатомны.

Удаление электронов с разрыхляющих орбиталей в молекулах приводит к повышению порядка связи ( $O_2^+$ ), а значит, делает образующиеся частицы более стабильными. Наоборот, удаление электронов со связывающих молекулярных орбиталей понижает устойчивость частиц ( $N_2^+$ ). Из таблицы 4.1 хорошо видна корреляция между порядком связи, межъядерным расстоянием и энергией диссоциации. Чем выше порядок связи, тем меньше межъядерное расстояние и больше энергия диссоциации, а значит прочнее частица.

Характер распределения валентных электронов по молекулярным орбиталям можно передать также с помощью электронных формул. Например, для молекул  $N_2, O_2, F_2$  они будут иметь следующий вид:

$$N_2 - \sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$$

$$O_2 - \sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$$

$$F_2 - \sigma_s^2 (\sigma_s^*)^2 \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$$

Такая запись удобна и часто используется на практике.

Двухатомные *гетероядерные* (разноэлементные) молекулы описываются так же, как гомоядерные двухатомные молекулы. Но так как в образовании связи участвуют разные атомы, энергия атомных орбиталей и их относительный вклад в молекулярные орбитали тоже различны. В связывающую орбиталь больший вклад вносит атомная орбиталь более электроотрицательного атома. Если в молекуле  $AB$  более электроотрицательным является атом  $B$ , то в формулах (4.1) и (4.2) коэффициенты  $C_1, C_2, C_3$  и  $C_4$  будут неравноценными. В этом случае  $C_2 > C_1$  и  $C_3 > C_4$ . Поэтому связы-

вающие молекулярные орбитали по энергии ближе к атомным орбиталям более электроотрицательного атома, а разрыхляющие – ближе к орбиталям менее электроотрицательного атома (рис. 4.8):

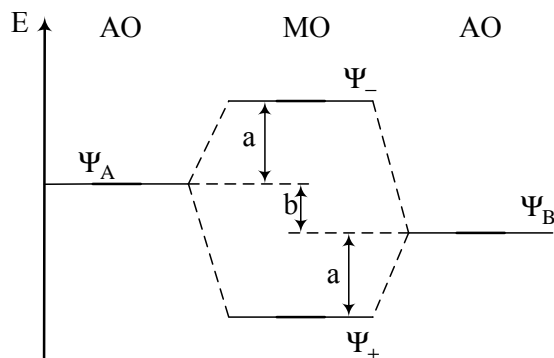


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма орбиталей гетероядерной двухатомной молекулы  $AB$

Таким образом, при построении энергетических диаграмм молекулярных орбиталей гетероядерных двухатомных частиц необходимо учитывать электроотрицательность элементов, а также тот факт, что расположение уровней  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярных орбиталей определяется природой менее электроотрицательного элемента, т.е. такое же, как в гомоядерной молекуле этого элемента (табл. 4.2).

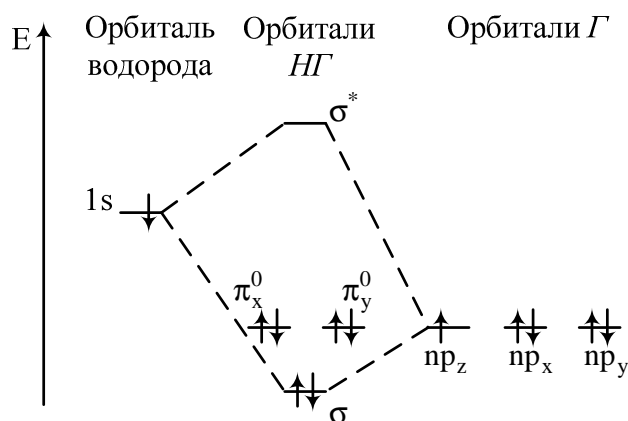
Таблица 4.2

Распределение электронов по молекулярным энергетическим уровням в гетероядерных двухатомных частицах

Молекулярные орбитали	$N_2$	$NO^+$	$NO$	$NO^-$
1	2	3	4	5
$\sigma_z^*$	—	—	—	—
$\pi_x^* \pi_y^*$	— —	— —	$\uparrow$ —	$\uparrow$ $\uparrow$
$\sigma_z$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_x \pi_y$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	3	3	2,5	2

1	2	3	4	5
Молекулярные орбитали	$S_2$	$SO^+$	$SO$	$SO^-$
$\sigma_z^*$	—	—	—	—
$\pi_x^* \pi_y^*$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow$ —	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$
$\pi_x \pi_y$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
$\sigma_z$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
$\sigma_s^*$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
$\sigma_s$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
Порядок связи	2	2,5	2	1,5

При построении энергетических диаграмм для молекул  $H\Gamma$  и  $Me\Gamma$  ( $\Gamma$  – галоген,  $Me$  – щелочной металл) можно считать, что в образовании молекулярных орбиталей не участвуют следующие заполненные электронами валентные орбитали галогена: 1)  $ns$ -орбитали (из-за значительного различия в электроотрицательностях элементов); 2)  $np_x$ - и  $np_y$ -орбитали (по условиям симметрии). Поэтому  $ns$ -валентные орбитали атома галогена можно не указывать в диаграммах, а  $np_x$ - и  $np_y$ -орбитали переходят в молекулы  $H\Gamma$  или  $Me\Gamma$  в виде несвязывающих молекулярных орбиталей  $\pi_x^0$  и  $\pi_y^0$  (рис. 4.9).

Рис. 4.9. Энергетическая диаграмма молекулы  $H\Gamma$ 

Порядок связи для молекулы  $H\Gamma$  равен  $1 \left( \frac{2-0}{2} = 1 \right)$ .



В многоатомных молекулах молекулярные орбитали представляют в виде комбинации орбитали центрального атома ( $\Psi_{Ц.А.}$ ) и так называемой групповой орбитали ( $\Psi_{ГР.}$ )

$$\Psi_+ = C_1\Psi_{Ц.А.} + C_2\Psi_{ГР.}, \quad (4.3)$$

$$\Psi_- = C_3\Psi_{Ц.А.} - C_4\Psi_{ГР.}. \quad (4.4)$$

Групповую орбиталь получают в результате комбинации орбиталей периферических атомов (лигандов).

Рассмотрим трехатомную молекулу  $MgH_2$ . Она имеет линейную форму. Роль центрального играет атом магния, а атомы водорода – роль лигандов. У магния валентными являются  $3s$ -,  $3p_x$ -,  $3p_y$ -,  $3p_z$ -орбитали. Орбитали  $1s$  двух атомов водорода преобразуются в две групповые орбитали. Одна из них  $\Psi_1$  состоит из  $1s$ -орбиталей с одинаковым знаком волновой функции, другая  $\Psi_2$  – с разными знаками волновой функции.

Для молекулы  $MgH_2$  по условиям симметрии возможны следующие сочетания орбиталей центрального атома и групповых орбиталей:

$\Psi_+ \approx \Psi_{3s} + \Psi_1$	$\sigma_s - MO$
$\Psi_- \approx \Psi_{3s} - \Psi_1$	$\sigma_s^* - MO$
$\Psi_+ \approx \Psi_{3p_z} + \Psi_2$	$\sigma_z - MO$
$\Psi_- \approx \Psi_{3p_z} - \Psi_2$	$\sigma_z^* - MO$

Атомные орбитали  $3p_x$  и  $3p_y$  магния в образовании молекулярных орбиталей участие не принимают, и их энергия не изменяется. Они переходят в молекулу  $MgH_2$  в неизменном состоянии в качестве несвязывающих молекулярных орбиталей, которые обозначают  $\pi_x^0$  и  $\pi_y^0$ .

Диаграмма энергетических уровней молекулы  $MgH_2$  приведена на рис. 4.10. Так как электроотрицательность водорода выше, его орбитали в схеме расположены ниже орбиталей магния. Четыре валентных электрона невозбужденной молекулы  $MgH_2$  (два электрона от атома магния и два – от двух атомов водорода) располагаются на  $\sigma_s$ - и  $\sigma_z$ -орбиталях.

Характер распределения электронов по молекулярным орбиталям позволяет объяснить магнитные свойства частиц. По магнитным свойствам вещества делят на *парамагнитные*, *диамагнитные* и *ферромагнитные*.

Парамагнитные вещества втягиваются в область более сильного магнитного поля, а диамагнитные – выталкиваются. Вещества, обладающие аномально сильными магнитными свойствами, называются ферромагнетиками (*Fe, Co, Ni*, сплавы и соединения этих металлов).

Парамагнитными являются вещества, у которых имеются непарные электроны, а у диамагнитных веществ все электроны парные. Из таблиц 4.1 и 4.2 следует, что парамагнитными являются частицы  $B_2, N_2^+, O_2^+, O_2, NO, NO^-, S_2, SO^+, SO, SO^-$ , а диамагнитными –  $C_2, N_2, F_2, NO^+$ .

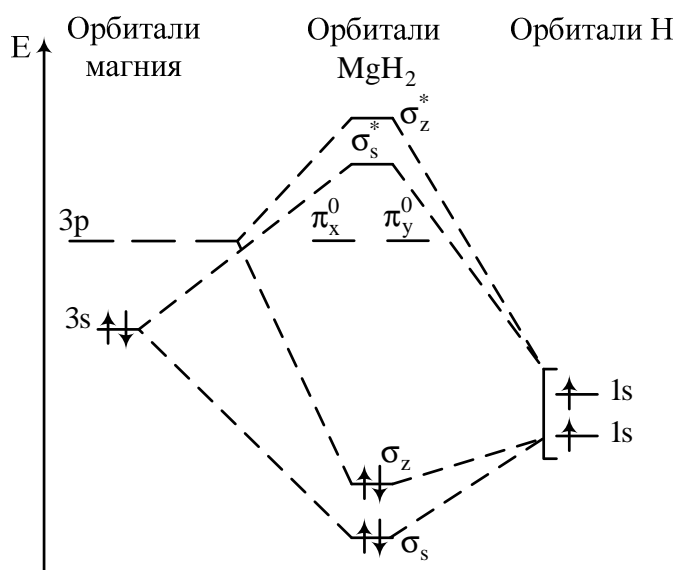


Рис. 4.10. Энергетическая диаграмма орбиталей  $MgH_2$

Теория молекулярных орбиталей позволяет также объяснить природу окраски веществ. Окраска является результатом избирательного поглощения соединением излучения видимой части электромагнитного спектра. Электроны, получая кванты световой энергии, переходят на более высокие молекулярные энергетические уровни.

Человеческий глаз воспринимает вещества окрашенными, если они поглощают свет в видимой области спектра (длина волн 400 – 760 нм); при этом глаз видит предмет окрашенным в цвет, дополнительный к поглощаемому. Например, если вещество поглощает излучение в фиолетовой части спектра (длина волны 400 – 435 нм), то оно будет окрашено в зеленовато-желтый цвет, а если вещество поглощает излучение в красной части спектра (длина волны 605 – 730 нм), то это соответствует синевато-зеленому цвету.

На основе идеи Льюиса об образовании химической связи посредством общих электронных пар была разработана теория химической связи,

получившая название *метода валентных связей (метод ВС)*. Согласно этому методу:

1. Единичную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами.

2. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания волновых функций электронов (электронных облаков), образующих связь, наибольшая.

3. Из двух атомных орбиталей более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

В методе ВС различают три механизма образования ковалентной связи: *обменный, донорно-акцепторный и дативный*.

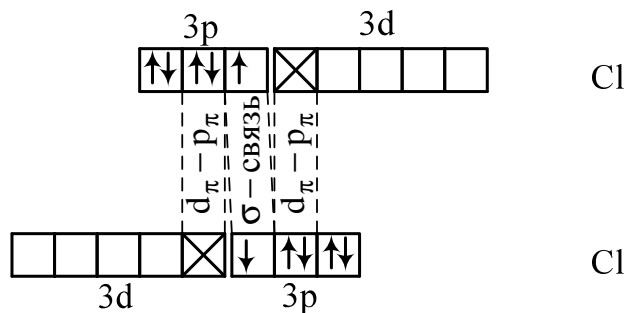
При обменном механизме каждый из двух связываемых атомов представляет для обобществленной пары по электрону, как бы обмениваясь ими



Донорно-акцепторный механизм предусматривает передачу неподеленной электронной пары от атома *A* на вакантную атомную орбиталь атома *B*. Передача неподеленной электронной пары сопровождается также перекрыванием двух АО и образованием области повышенной электронной плотности между ядрами



Если в образовании связи участвуют атомы, у которых внешний электронный слой включает помимо *s*- и *p*-орбиталей еще и *d*-орбитали, то такие атомы могут выступать одновременно в роли и донора, и акцептора неподеленных электронных пар электронов. В этом случае реализуется дативный механизм образования связи, или  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -взаимодействие, например, в молекуле  $Cl_2$



Вследствие  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -взаимодействия (дативный механизм) энергия связи в молекуле  $Cl_2$  выше, чем в молекуле  $F_2$  ( $E_{Cl_2} = 249$  кДж/моль,  $E_{F_2} = 159$  кДж/моль) несмотря на увеличение радиуса атома ( $r_{Cl} = 0,099$  нм,  $r_F = 0,064$  нм).

Свойство атома элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента называется **валентностью**. Мерой валентности является число связей, образуемых данным атомом с другими атомами. В методе валентных связей валентность соответствует числу ковалентных связей, образуемых атомом.

В общем случае валентность атома элемента в соединении равна числу заполненных (частично или полностью) и вакантных орбиталей, принимающих участие в образовании химических связей. При этом учитываются все реализуемые механизмы образования связи (обменный, донорно-акцепторный, дативный). Если же при характеристике валентных возможностей атома элемента учитывают только непарные электроны, то в этом случае используют термин **«спин-валентность»**.

К характерным особенностям ковалентной связи относятся ее **направленность, насыщенность и поляризуемость**.

Так как в соответствии с принципом Паули каждая атомная орбиталь может участвовать в образовании только одной связи, **максимальное число связей** для каждого атома в данном валентном состоянии будет определяться или числом непарных электронов, или количеством заполненных (частично или полностью) и вакантных орбиталей, способных участвовать в образовании связей. Таким образом, способность атома образовывать ограниченное число ковалентных связей обуславливает **насыщенность ковалентной связи**.

**Направленность ковалентной связи** обуславливается тем, что атомные орбитали (электронные облака) имеют определенную конфигурацию (форму) и расположение в пространстве. Поэтому перекрывание электронных облаков может осуществляться только в определенном направлении. Направленные ковалентные связи получили название  $\sigma$ -связи («сигма-связи»). Между двумя атомами возможна только одна  $\sigma$ -связь. Образуются  $\sigma$ -связи при перекрывании электронных облаков вдоль линии, соединяющей центры (ядра) атомов (рис. 4.11).

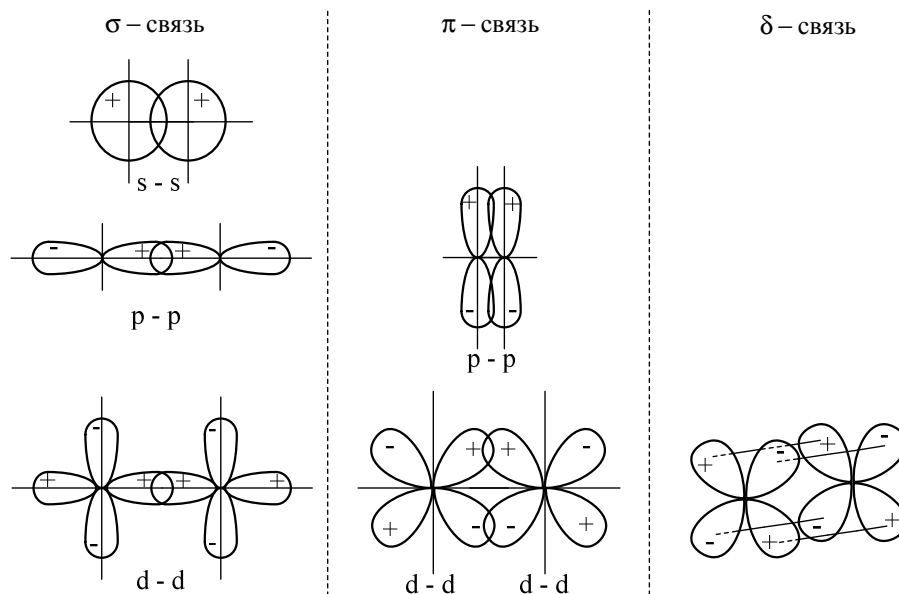
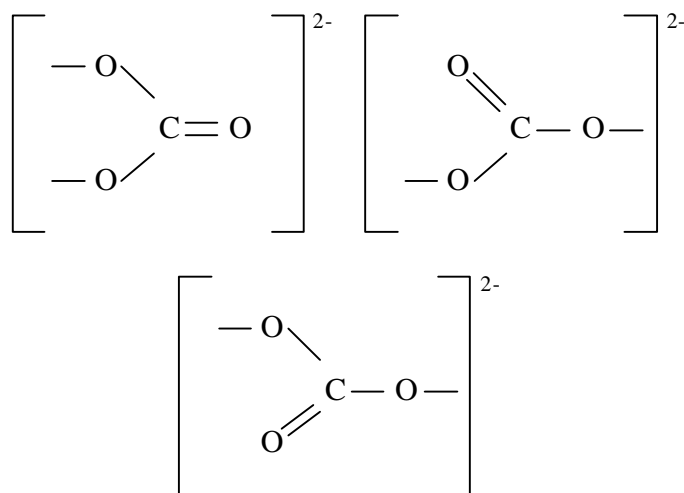
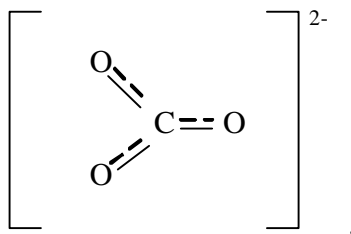


Рис. 4.11. Схемы перекрывания атомных орбиталей (электронных облаков) при образовании  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связей

Если перекрывание электронных облаков происходит вдоль линии, перпендикулярной линии, соединяющей центры (ядра) атомов, то в этом случае образуется  $\pi$ -связь («пи-связь»);  $\pi$ -связи образуются в дополнение к  $\sigma$ -связи, и их количество между двумя атомами определяется числом АО, способных образовывать такие связи (см. рис. 4.11). Перекрывание электронных облаков при  $\pi$ -связывании меньше, чем при  $\sigma$ -связывании. Поэтому  $\pi$ -связи, как правило, слабее  $\sigma$ -связей. Электроны, образующие  $\pi$ -связь, легче вырываются из молекулы и поэтому придают ей большую реакционную способность. Электроны  $\pi$ -связей могут составлять делокализованную систему в области скелета  $\sigma$ -связей молекулы. Например, для иона  $CO_3^{2-}$  можно предложить три валентных схемы:



Однако ни одна из них не соответствует экспериментальным данным о равенстве всех межъядерных расстояний между атомами углерода и кислорода в этом ионе, т.к.  $d_{C-O} = 0,143$  нм, а  $d_{C=O} = 0,122$  нм. Если предположить, что  $\pi$ -связь делокализованная и одновременно принадлежит всем атомам кислорода, то валентная схема примет следующий вид:



где пунктирными линиями обозначена делокализованная  $\pi$ -связь; в этом случае  $d_{C\cdots O} = 0,129$  нм (экспериментальная величина). Это больше  $d_{C=O}$  и меньше  $d_{C-O}$ . Все атомы кислорода в ионе  $CO_3^{2-}$  равноценны. Понятие о делокализованной  $\pi$ -связи широко используется в химии для объяснения структуры молекул, ионов, радикалов и объяснения их свойств.

Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей возможно образование еще одного вида связи –  $\delta$ -связи («дельта-связи»). Обычно  $\delta$ -связь появляется после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов d- и f-атомных орбиталей (см. рис. 4.11).

Для описания геометрической структуры молекул, ионов, радикалов в методе валентных связей используют представление о *гибридизации атомных орбиталей* и *теорию отталкивания валентных электронных пар*.

Представление о гибридизации атомных орбиталей, определяющей направление химических связей в молекуле, было введено Л. Полингом.

**Гибридизация** – это математический прием, позволяющий объяснить равноценность связей в молекуле, образованных в результате перекрывания атомных орбиталей различного типа. Например, в молекуле  $CH_4$  все четыре связи  $C - H$  имеют одинаковую длину и энергию, а сама молекула имеет форму правильного тетраэдра. Объяснить этот факт можно, если предположить, что в образовании связей участвуют не исходные  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -,  $2p_z$ -орбитали атома углерода, а новые – *гибридные* орбитали  $q_1, q_2, q_3, q_4$ , полученные в результате линейной комбинации его  $s$ - и  $p$ -орбиталей:

$$\begin{aligned} q_1 &= 1/2(s + p_x + p_y + p_z) \\ q_2 &= 1/2(s + p_x - p_y - p_z) \\ q_3 &= 1/2(s - p_x + p_y - p_z) \\ q_4 &= 1/2(s - p_x - p_y + p_z) \end{aligned}$$

Эти орбитали называются  $sp^3$ -гибридными (гибридными электронными облаками). Они одинаковы и направлены в пространстве под углом  $109^{\circ}28'$ . Поэтому перекрывание их с s-орбиталями атомов водорода приводит к образованию четырех равноценных C – H-связей, направленных к вершинам тетраэдра. В этом случае достигается минимальная энергия для молекулы  $CH_4$ .

Таким образом, гибридизация – это выравнивание (усреднение) энергии различных АО атома  $A$  в молекуле  $AB_n$  в результате смешения (перераспределения) электронной плотности перед химическим взаимодействием (или в его процессе), что приводит к образованию гибридных орбиталей (облаков), направленных в сторону образующихся связей.

На рисунке 4.12 представлены схемы образования гибридных орбиталей с участием s- и p-атомных орбиталей, а в табл. 4.3 показана направленность гибридных орбиталей, участвующих в образовании связей в молекулах типа  $AB_n$  ( $A$  – центральный атом).

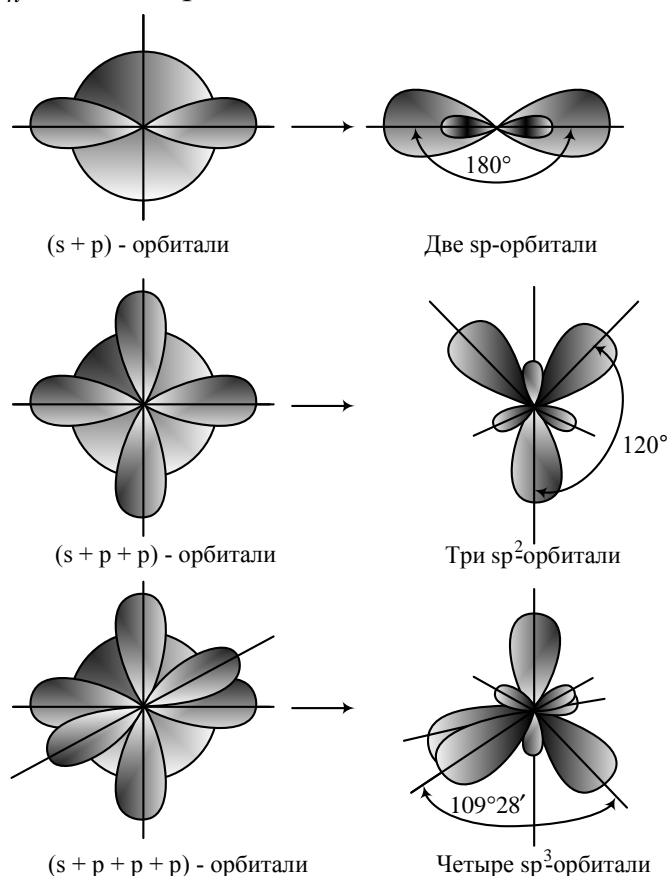

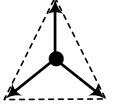
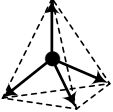
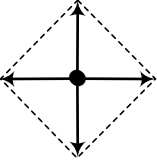
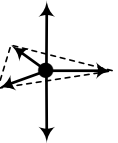


Рис. 4.12. Гибридизация валентных орбиталей

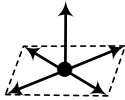
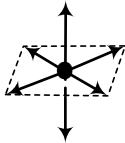
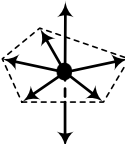
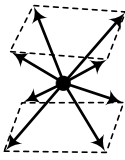
На степень гибридизации оказывают влияние энергетическое различие орбиталей ( $\Delta E$ ) и радиус атома. С увеличением  $\Delta E$  и  $r_{атома}$  степень гибридизации уменьшается.

Таблица 4.3

Направленность гибридных орбиталей, участвующих в образовании связей в молекулах (ионах) типа  $AB_n$ 

Тип гибридизации	Число связей	Направление электронных облаков от ядра атома $A$	Угол между связями	Электронная конфигурация гибридных орбиталей и форма (в скобках) молекулы (иона)	Примеры
1	2	3	4	5	6
$sp$	2		$180^\circ$	Линейная (линейная)	$CO_2$
$sp^2$	3		Все $120^\circ$	Треугольная (правильный треугольник)	$BF_3$
$sp^3$ $sd^3$	4 4		Все $109^\circ$	Тетраэдрическая (тетраэдр)	$NH_4^+$ , $CH_4$
$dsp^2$	4		Все $90^\circ$	Квадратная (квадрат)	$[PdCl_4]^{2-}$
$sp^3d_{z^2}$ $d^3sp$	5 5		3 по $120^\circ$ 6 по $90^\circ$	Тригонально-бипирамидальная (тригональная бипирамида)	$Fe(CO)_5$



1	2	3	4	5	6
$d_{x^2-y^2}sp^3$ $d^2sp^2$ $d^4s$	5 5 5		Все 90°	Квадратно-пирамидальная (квадратная пирамида)	$[NiBr_3\{P(C_2H_5)_3\}_2]$
$sp^3d_{x^2-y^2}d_{z^2}$	6		Все 90°	Октаэдрическая (октаэдр)	$SF_6$
$sp^3d^3$	7		5 по 72° 10 по 90°	Пентагонально-бипирамидальная (пентагональная бипирамида)	$[UF_7]^{3-}$
$d^4sp^3$	8		8 по ~90°	Квадратно-антипризменная (квадратная антипризма)	$[PbF_8]^{4-}$

В периодах слева направо по мере увеличения  $\Delta E_{s-p}$  степень гибридизации атомных орбиталей уменьшается. В главных подгруппах сверху вниз степень гибридизации атомных орбиталей также уменьшается из-за увеличения радиуса атома. С увеличением радиуса «размеры» электронных облаков становятся больше и они делаются более диффузными (размытыми), а это ухудшает перекрывание гибридизуемых электронных облаков при образовании химической связи.

В зависимости от положения в пространстве связи делят на аксиальные и экваториальные. Аксиальные связи образуются вдоль оси  $z$ , а экваториальные – в плоскости  $xy$ . Аксиальные связи в молекулах  $AB_5$  (см. табл. 4.3) длиннее экваториальных ( $sp^3d$ -гибридизация). Аксиальное положение занимают более электроотрицательные атомы.

В начале 50-х годов прошлого века Гиллеспи предложил простой подход к объяснению геометрического строения молекул, не связанный с представлением о гибридизации. Его идея была реализована **в теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО)**, которая сводится к следующим основным положениям:

1. Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обуславливается исключительно числом электронных пар в его валентной оболочке.

2. Ориентация облаков электронных пар валентных орбиталей определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов с силой  $F \sim \frac{1}{r^n}$ , где  $r$  – расстояние между «центрами тяжести» облаков электронных пар, а  $n \rightarrow \infty$ .

3. Отталкиваясь, электронные пары (связывающие и несвязывающие, т.е. неподеленные) стремятся занять положение в пространстве, соответствующее следующим конфигурациям в зависимости от их количества  $q$ :

$q$	Конфигурация	$q$	Конфигурация
2	Линейная	6	Октаэдр
3	Треугольная	7	Октаэдр с дополнительной вершиной или пентагональная бипирамида
4	Тетраэдр	8	Квадратная антипризма
5	Тригональная бипирамида		

4. Сила отталкивания электронных пар уменьшается в ряду:  
неподеленная – неподеленная > неподеленная – связывающая > связывающая – связывающая.

На рисунке 4.13 показана конфигурация электронных пар атома  $A$  и геометрическая форма молекул (ионов) типа  $AB_nE_m$ , где  $E$  – несвязывающие электронные пары. На этом рисунке положение связывающих электронных пар определяется линиями, соединяющими атомы  $A$  и  $B$ , а несвязывающие обозначены двумя точками.

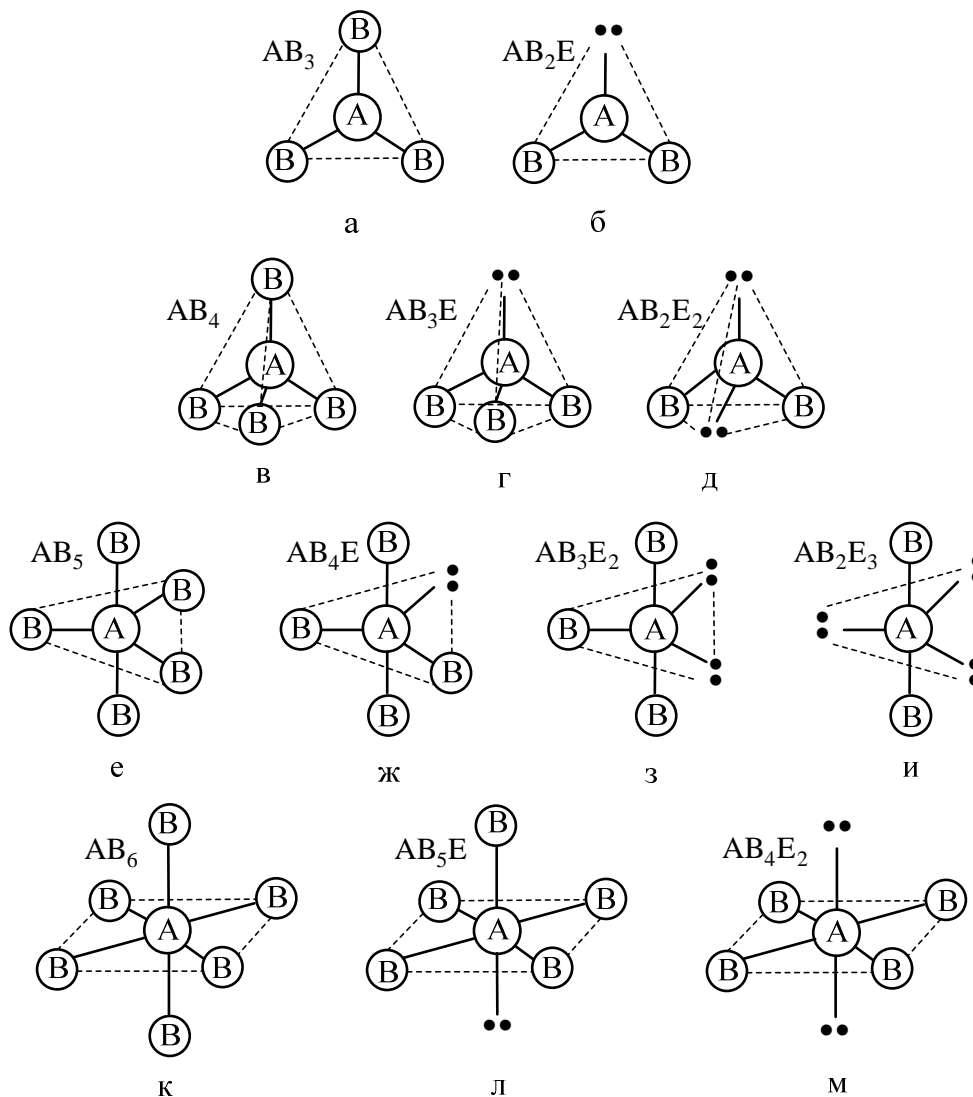


Рис. 4.13. Конфигурация электронных пар атома  $A$  и геометрическая форма молекул (ионов) типа  $AB_nE_m$  ( $E$  – несвязывающие электронные пары):

а) треугольная конфигурация; форма молекулы (иона) – правильный треугольник; б) треугольная конфигурация; форма молекулы (иона) – угловая; в) тетраэдрическая конфигурация; форма молекулы (иона) – тетраэдр; г) тетраэдрическая конфигурация; форма молекулы (иона) – тригональная пирамида; д) тетраэдрическая конфигурация; форма молекулы (иона) – угловая; е) тригонально-бипирамидальная конфигурация; форма молекулы (иона) – тригональная бипирамида; ж) тригонально-бипирамидальная конфигурация; форма молекулы (иона) – искаженный тетраэдр; з) тригонально-бипирамидальная конфигурация; форма молекулы (иона) – Т-форма; и) тригонально-бипирамидальная конфигурация; форма молекулы (иона) – линейная; к) октаэдрическая конфигурация; форма молекулы (иона) – октаэдр; л) октаэдрическая конфигурация; форма молекулы (иона) – тетрагональная пирамида; м) октаэдрическая конфигурация; форма молекулы (иона) – квадрат

Как видно из рис. 4.13, при тригонально-бипирамидальной конфигурации электронных пар в молекуле (ионе) типа  $AB_nE_m$  несвязывающие электронные пары занимают экваториальное положение, а при октаэдрической конфигурации – аксиальное. При описании строения молекул (ионов) теории гибридизации и ОЭПВО дополняют друг друга.

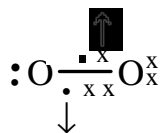
На практике для определения структур одиночных молекул (ионов) удобно использовать условный прием, основанный на применении идеи гибридизации, донорно-акцепторного механизма образования связи и понятия о степени окисления. Этот прием предусматривает следующие операции:

- 1) переход электронов от атома  $A$  к атомам (лигандам)  $B$  или наоборот в молекуле  $AB_n$  в соответствии со степенью окисления этих элементов;
- 2) гибридизация валентных орбиталей атома  $A$  с участием неподеленных электронных пар (если имеются);
- 3) образование связей по донорно-акцепторному механизму между находящимися в соответствующих степенях окисления центральной частью  $A$  и лигандами  $B$  в молекуле  $AB_n$ .

С помощью указанного выше условного приема определим структуру молекул  $SF_4$ ,  $XeOF_2$  и  $NH_3$ , используя табл. 4.3 и рис. 4.13. Результаты удобно представить в виде табл. 4.4.

В методе ВС рассматриваются химические связи, осуществляемые парой электронов (двухэлектронные двухцентровые связи). В то же время встречаются соединения, в которых число электронов, приходящихся на одну связь, больше или меньше двух. Для примера рассмотрим объяснение природы ковалентной связи в рамках метода ВС в молекулах  $O_2$  и  $B_2H_6$ .

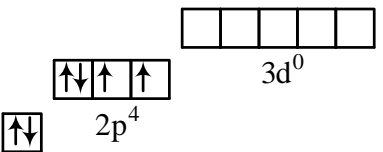
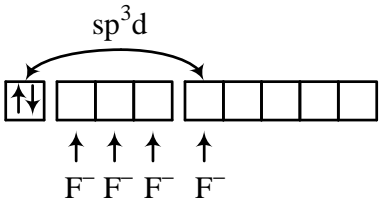
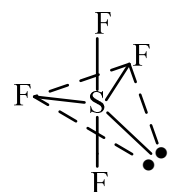
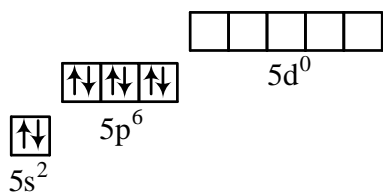
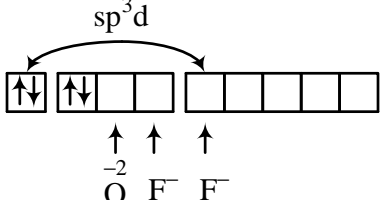
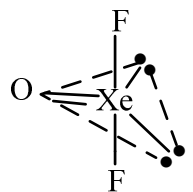
В атоме кислорода имеются два неспаренных электрона, способных образовать одну  $\sigma$ - и одну  $\pi$ -связь. Поэтому считалось, что атомы кислорода в молекуле  $O_2$  связаны двойной связью  $O=O$ . Однако экспериментально установлено, что молекула  $O_2$  парамагнитна, а значит, содержит неспаренные электроны. Для обоснования парамагнетизма кислорода была предложена так называемая *трехэлектронная* связь, которую образуют два неподеленных электрона от одного атома и один неспаренный электрон от его партнера

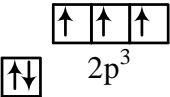
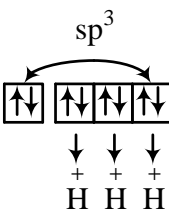
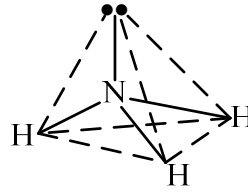


В приведенной схеме строения молекулы  $O_2$  для удобства крестиками обозначены электроны от одного атома кислорода, а точками – от другого. Валентная черточка означает простую  $\sigma$ -связь за счет одного из двух неспаренных электронов от каждого атома кислорода. Другой неспаренный электрон, входящий в состав трехэлектронной связи, обозначен стрелкой.

Таблица 4.4

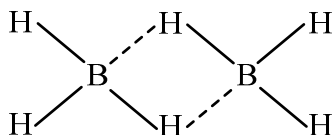
Строение молекул  $SF_4$ ,  $XeOF_2$  и  $NH_3$ 

Молекула	Валентные орбитали изолированного атома А	Гибридные орбитали атома А в степени окисления z при образовании связей по донорно-акцепторному механизму с лигандами В	Электронная конфигурация и геометрическая форма молекулы (в скобках)
1	2	3	4
$^{+4 -1} SF_4$	$^0 S$  $^0 4F$	$^{+4} S$  $^{-1} 4F$	 тригонально-бипирамидальная (искаженный тетраэдр)
$^{+4 -2 -1} XeOF_2$	$^0 Xe$  $^0 \quad ^0 O, 2F$	$^{+4} Xe$  $^{-2 -1} O, 2F$	 тригонально-бипирамидальная (Т-форма)

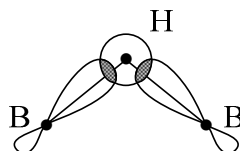
Молекула	Валентные орбитали изолированного атома А	Гибридные орбитали атома А в степени окисления z при образовании связей по донорно-акцепторному механизму с лигандами В	Электронная конфигурация и геометрическая форма молекулы (в скобках)
${}^{-3} {}^{+1}$ $NH_3$	${}^0$ $N$  $2s^2$ $2p^3$ ${}^0$ $3H$	${}^{-3}$ $N$  $sp^3$ ${}^{+1}$ $3H$	 тетраэдрическая (тригональная пирамида)

Принимается, что прочность трехэлектронной связи небольшая: энергия ее меньше  $\pi$ -связи.

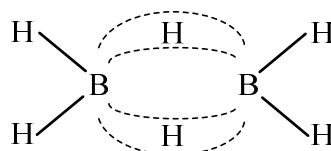
Примером вещества с дефицитом валентных электронов может служить молекула диборана  $B_2H_6$ . В молекуле  $B_2H_6$  восемь межатомных связей обслуживают всего лишь 12 электронов (вместо 16)



Это возможно потому, что каждый мостиковый атом водорода может образовать с двумя атомами бора двухэлектронную связь



за счет перекрывания двух гибридных  $sp^2$ -орбиталей от двух атомов бора и s-орбитали атома водорода. Ввиду изогнутости мостиковой связи  $B \cdots H \cdots B$  ее иногда называют «банановой»



Приведенные примеры свидетельствуют о том, что метод ВС мало-пригоден для объяснения природы ковалентной связи в молекулах с избытком или дефицитом электронов. Для этих целей обычно используют метод МО. Так, электронная конфигурация молекулы  $O_2$  может быть представлена с помощью метода МО в следующем виде:

$$2O[2s^2p^4] = O_2[\sigma_s^2(\sigma_s^*)^2\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1],$$

где \* – соответствует разрыхляющим молекулярным орбиталям.

Присутствие двух неспаренных электронов на разрыхляющих орбиталях  $\pi_x^*$  и  $\pi_y^*$  объясняет парамагнитные свойства кислорода.

Существование молекулы  $B_2H_6$  легко объясняется с помощью энергетической диаграммы (рис. 4.14).

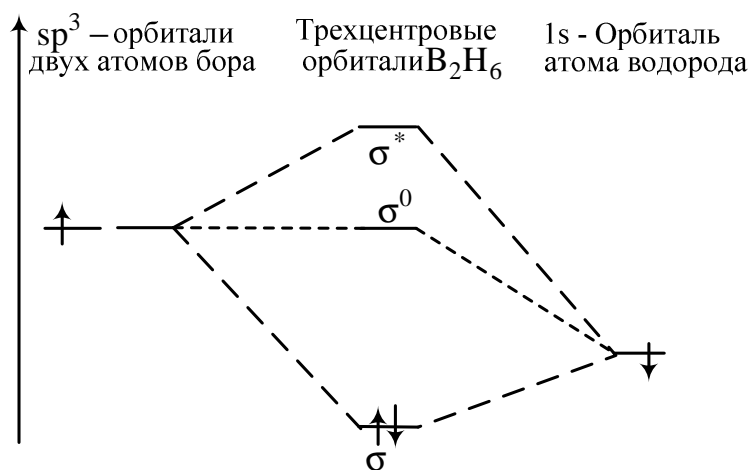


Рис. 4.14. Энергетическая схема уровней трехцентровых орбиталей молекулы  $B_2H_6$

Пара электронов, находящаяся на связывающей  $\sigma$ -орбитали, обеспечивает устойчивость молекулы  $B_2H_6$ .

Таким образом, методы МО и ВС не противоречат, а дополняют друг друга.

Их объединяют следующие положения:

- 1) это квантово-химические методы;
- 2) они являются приближенными;
- 3) в обоих методах исходят из обобществления электронной плотности связывающих электронов;
- 4)  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи отличаются друг от друга как по характеру перекрывания электронных облаков, так и по свойствам симметрии.

В то же время каждый метод имеет свои преимущества и недостатки.

**Метод молекулярных орбиталей:**

- 1) более общий и универсальный;
- 2) описывает молекулу в целом;
- 3) объясняет возможность образования многоцентровых связей;
- 4) предусматривает переход молекул в возбужденное состояние;
- 5) объясняет природу окраски веществ и их магнитные свойства;
- 6) количественные расчеты параметров молекул значительно проще и доступнее.

**Метод валентных связей:**

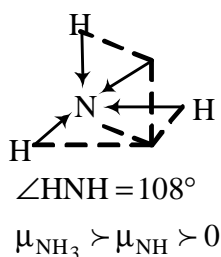
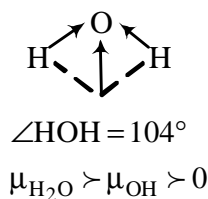
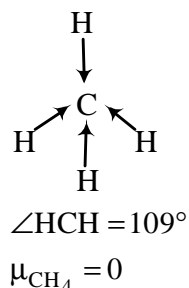
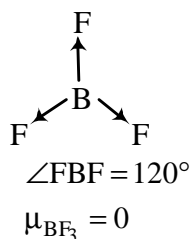
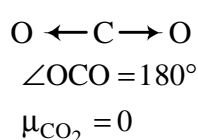
- 1) более нагляден и привычен обычному химическому мышлению;
- 2) позволяет представить пространственную структурную формулу молекулы.



При образовании связи между атомами разных элементов электроны всегда смещаются к более электроотрицательному элементу. Вследствие этого симметрия распределения зарядов нарушается и связь становится полярной. Мерой полярности связи является ее электрический момент диполя или дипольный момент ( $\mu$ ), равный произведению эффективного заряда  $q$ , возникшего в связи со смещением электронов, на длину связи ( $d$ )

$$\mu = q \cdot d . \quad (4.5)$$

Дипольный момент измеряется в Кл·м (кулон на метр) или в дебаях (Д).  $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ . В двухатомных гетероядерных молекулах дипольный момент связи определяет дипольный момент всей молекулы. Если же в состав гетероядерной молекулы входят три и более атомов, то дипольный момент таких молекул находят сложением векторов дипольных моментов всех связей. Результирующий дипольный момент симметричных молекул равен нулю, а у несимметричных молекул он отличен от нуля



Химические свойства молекул определяются не только исходным распределением электронной плотности в них, но и способностью становиться полярной (или более полярной) в результате действия на молекулу внешнего электрического поля. Степень смещения электронной плотности под действием внешнего электрического поля характеризует

**поляризуемость связи.** Поляризация связи может происходить и под действием электрического поля, создаваемого соседними молекулами, атомами, ионами и другими источниками.

В результате поляризации может произойти полный разрыв связи с переходом связывающей электронной пары к одному из атомов и образованием ионов.

Химическая связь, образующаяся в результате электростатического взаимодействия между положительно заряженным ионом – катионом и отрицательно заряженным ионом – анионом, называется **ионной**. Она не обладает насыщенностью и направленностью. Вследствие ненаправленности и ненасыщенности ионной связи энергетически наиболее выгодно, чтобы каждый ион был окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается только при определенном числе соседей. Количество ближайших соседей определяет координационное число для иона. Координационное число зависит от соотношения ионных радиусов. Например, при соотношении ионных радиусов в пределах 0,41 – 0,73 соседние ионы располагаются в вершинах октаэдра (октаэдрическая координация), а при соотношении 0,73 – 1,33 – в вершинах куба (кубическая координация) и т.д.

Таким образом, в результате взаимодействия большого количества ионов образуются ионные кристаллы – «гигантские полимерные молекулы». Наименьшему фрагменту ионного кристалла («полимерной молекулы») приписывают химическую формулу. Эти формулы отражают состав реально не существующих, виртуальных молекул. Например,  $NaCl$ ,  $KBr$ ,  $CaF_2$  и др. Понятие валентности к ионной связи неприменимо. В этом случае можно говорить только о некоторой формальной (стехиометрической) валентности, которая отражает соотношение между катионами и анионами в кристаллической решетке.

Между полярной ковалентной и ионной связями не существует резкой границы. По мере увеличения разности электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ) образующих связь атомов элементов полярность связи возрастает и в пределе она должна превратиться в чисто ионную, но на практике это не достигается.

Эффективный заряд  $q$  на атомах отличается от теоретического (от степени окисления). Если абсолютное значение  $q$  в долях заряда электрона ( $q/e$ ) больше 0,5 (50 %), считается, что атомы превратились в ионы, а связь стала ионной (рис. 4.15).

Как следует из рис. 4.15, связь считается ионной при  $\Delta\text{ЭО} > 1,9$ , полностью ионной она бы стала при  $\Delta\text{ЭО} = 3,5$ . К 100 %-ной ионности связь приближается только в  $\text{CsF}$  и  $\text{FrF}$  ( $\Delta\text{ЭО} = 4,0 - 0,7 = 3,3$ ).

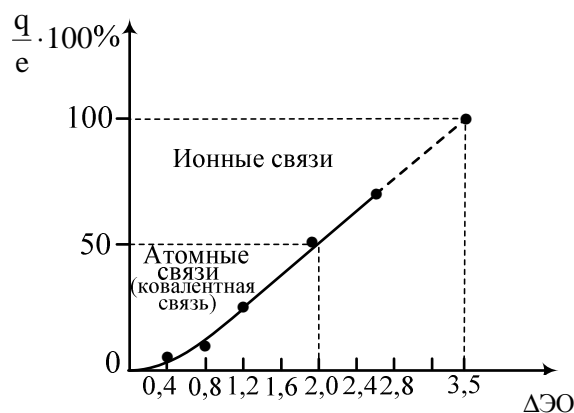


Рис. 4.15. Зависимость степени ионности связи ( $q/e$ ) от разности электроотрицательностей элементов ( $\Delta\text{ЭО}$ ), образующих связь

Ионные молекулы можно обнаружить только в парах ионных соединений. Причем в парах ионных соединений содержатся не только отдельные молекулы, но и более сложные частицы – ассоциаты, а также ионы. Например, в паре хлорида натрия кроме молекул  $\text{NaCl}$  присутствуют также  $(\text{NaCl})_2$ ,  $(\text{NaCl})_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{NaCl}_2^-$ .

Так как ионная связь осуществляется за счет электростатического притяжения ионов, то ее энергию можно рассчитать, используя закон Кулона. Если ионы считать недеформируемыми заряженными шарами с зарядами, равными  $e$ , то сила притяжения между ними выразится уравнением закона Кулона

$$F_{np} = e^2 / d^2, \quad (4.6)$$

где  $d$  – расстояние между центрами ионов.

Энергия притяжения двух ионов по закону Кулона равна

$$E_{np} = -\frac{e^2}{d} \quad (4.7)$$

При сближении ионов на очень малых расстояниях проявляются также силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных оболочек. Энергию отталкивания можно принять обратно пропорциональной расстоянию между ионами в степени  $n$

$$E_{отт} = -\frac{B}{d^n}, \quad (4.8)$$

где  $n$  – коэффициент борновского отталкивания ( $n \gg 1$ ).

Учитывая, что сила равна первой производной от энергии по расстоянию, получаем из формулы (4.8)

$$F_{omm} = -\frac{nB}{d^{n+1}}. \quad (4.9)$$

В ионной молекуле на равновесном расстоянии  $d_0$  сила притяжения равна силе отталкивания

$$\frac{e^2}{d_0^2} = n \frac{B}{d_0^{n+1}}. \quad (4.10)$$

Отсюда 
$$B = e^2 \frac{d_0^{n-1}}{n} \quad (4.11)$$

Тогда при  $d = d_0$

$$E_{omm} = \frac{B}{d_0^n} = \frac{e^2 \cdot d_0^{n-1}}{n \cdot d_0^n} = \frac{e^2}{d_0 \cdot n} \quad (4.12)$$

Энергия ионной связи при  $d = d_0$  равна сумме  $E_{np}$  и  $E_{omm}$

$$E = E_{np} + E_{omm} = -\frac{e^2}{d_0} + \frac{e^2}{d_0 \cdot n} = -\frac{e^2}{d_0} \left[ 1 - \frac{1}{n} \right] \quad (4.13)$$

Для молекул с зарядами ионов  $z_1$  и  $z_2$  уравнение (4.13) примет вид

$$E = -\frac{z_1 \cdot z_2 \cdot (\bar{e})^2}{d_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.14)$$

Это уравнение, известное как *уравнение Борна*, позволяет оценить энергию ионной связи. Однако вследствие слишком упрощенного подхода к описанию ионной связи рассчитанные по формуле (4.14) энергии не совпадают с экспериментальными значениями. Кривая зависимости  $E = f(d)$  для ионных молекул имеет такой же вид, как и представленная на рис. 4.4 зависимость для иона  $H_2^+$  (кривая 1).

Отклонение от чисто ионной связи в любом соединении можно рассматривать как результат взаимного влияния ионов друг на друга. Этот эффект не был учтен при выводе уравнения (4.14), что является одной из причин его расхождения с опытом.

Влияние друг на друга близко расположенных противоположно заряженных ионов вызывает их взаимную **поляризацию**.

Процесс поляризации является двусторонним – в нем сочетаются **поляризуемость** ионов с их **поляризующим** действием.

Искажение сферической оболочки иона называют поляризуемостью, а ее величина характеризуется **степенью поляризации** (СП). Силу, которой один ион поляризует другой, называют **поляризующей способностью** (ПС).

Поляризуемость и поляризующая способность ионов зависят от радиуса, заряда и типа электронной структуры:

1) чем меньше радиус и больше заряд иона, тем большим поляризующим действием он обладает, т.к. поляризующая способность определяется потенциалом поверхности иона  $ze/r^2$ , где  $ze$  – заряд, а  $r$  – радиус иона;

2) ионы с благородногазовой электронной конфигурацией ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и др.) оказывают более слабое поляризующее действие, чем ионы с незавершенным электронным слоем ( $Ti^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др.);

3) наиболее сильное поляризующее действие (при одном и том же заряде иона) проявляют ионы с 18-электронной структурой внешнего слоя ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ );

4) при одинаковых радиусах и модулях зарядов поляризуемость анионов больше, чем катионов;

5) поляризуемость ионов с аналогичным электронным строением возрастает с увеличением радиуса;

6) при одинаковых радиусах и зарядах поляризуемость ионов с 18-электронной оболочкой ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$  и др.) выше, чем у ионов с благородногазовой электронной структурой ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и др.).

Поляризуемость и поляризующее действие ионов объясняет многие особенности в свойствах веществ и протекании различных процессов. Вследствие поляризации может возрасти доля ковалентной связи в молекулах, и как следствие – ослабление электролитных свойств в растворе, уменьшение растворимости и т.д. Например, в водном растворе  $HgCl_2$  практически недиссоциирован, тогда как  $CaCl_2$  диссоциирован полностью. Это связано с тем, что поляризуемость иона  $Hg^{2+}$  выше, чем иона  $Ca^{2+}$  (см. п. 6). Поэтому связь в молекуле  $HgCl_2$  прочнее и она труднее распадается на ионы в растворе.

Поляризация приводит к уменьшению расстояния между ионами, а значит к увеличению энергии связи между ними. Поэтому, например,  $AgCl$  растворяется гораздо хуже, чем  $NaCl$  или  $KCl$ . Это является следствием высокой поляризующей способности иона  $Ag^+$  по сравнению с ионами  $Na^+$  и  $K^+$ .

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, т.е. понижает температуру их плавления.

Увеличение поляризующей способности катионов в однотипных соединениях с большим анионом приводит к понижению температуры разложения, т.е. понижению устойчивости соединения из-за сильной деформации электронной оболочки аниона и ослаблению связи. Например, температура разложения  $BeCO_3$  равна 373 К, а  $BaCO_3$  - 1723 К.

**В металлических кристаллах** каждый атом окружен 8 или 12 соседними атомами и для образования двухэлектронных связей с каждым из них необходимо от 8 до 12 электронов. Это значительно превосходит количество валентных электронов в атоме металла. Поэтому для металлов неприменимо представление об образовании двухцентровых двухэлектронных связей.

Для объяснения механизма образования связи в металлах используют представление о *резонансе валентных связей* – быстром обменном перераспределении связей между атомами в металлической решетке. В результате электроны принимают участие в образовании связи между всеми атомами в кристалле металла. А вследствие низких энергий ионизации валентные электроны слабо удерживаются в атомах и поэтому могут легко перемещаться по кристаллу, обеспечивая его электрическую проводимость.

Таким образом, в металлах образуется особый вид связи, получивший название **металлическая связь**.

Металлическая связь – многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов в твердом и жидком веществе, основанная на обобществлении внешних электронов атомов.

Энергия связи в металлах зависит от количества непарных электронов в атоме. Наибольшее число непарных электронов у d-элементов VIВ и р-элементов VA-групп. Поэтому на кривых зависимости энергии связи от положения элемента в периодической системе, без учета некоторых отклонений, можно выделить большой пик в области VB – VIВ групп и меньшей пик в области IVA – VA групп (рис. 4.16).

Кроме этого необходимо учитывать, что по мере возрастания номера периода сверху вниз разность энергий между уровнями  $(n-1)d$  и  $ns$  уменьшается, а между  $ns$  и  $np$  – увеличивается. Поэтому электронные конфигурации  $d^q s$  дают более прочную связь между атомами, чем  $sp^q$ . Это приводит к увеличению энергии связи сверху вниз в подгруппах d-элементов и, наоборот, к уменьшению в подгруппах р-элементов. Например, энергия связи увеличивается в ряду  $Cr - Mo - W$  и уменьшается в ряду  $Ge - Sn - Pb$  (см. рис. 4.16).

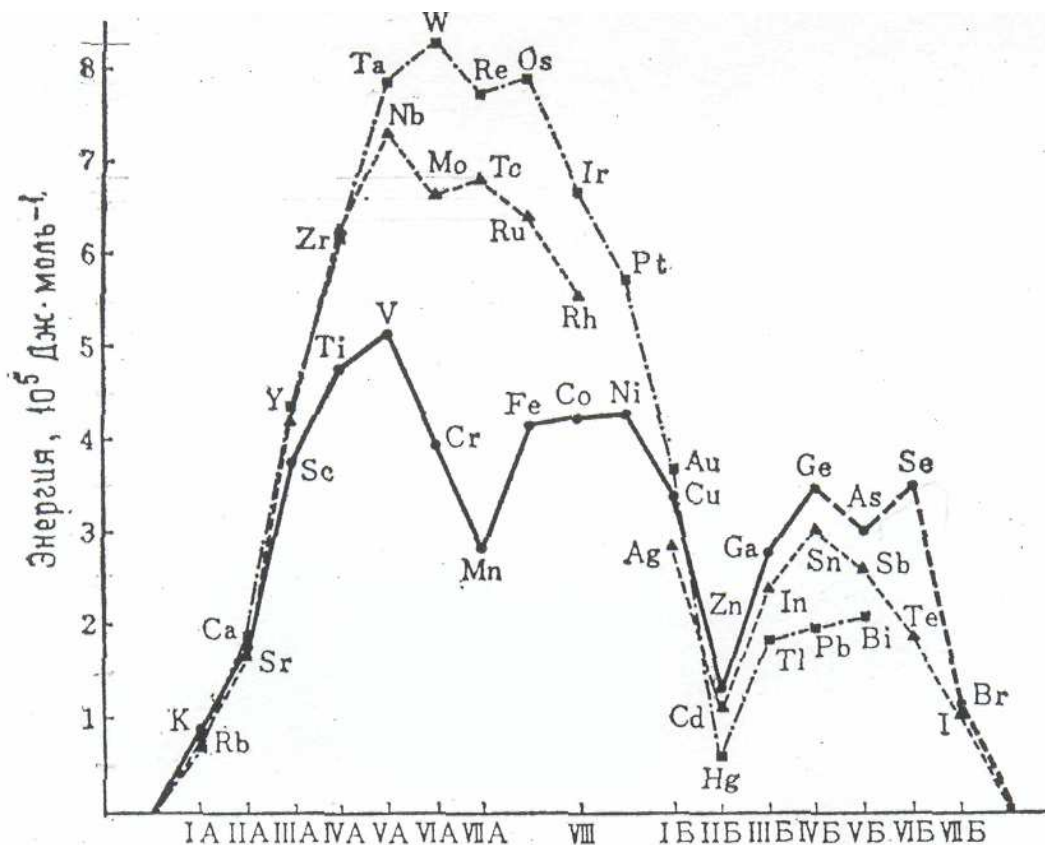


Рис. 4.16. Зависимость энергии связи в кристаллах от положения элемента в периодической системе  
 ● – 4-й период; Δ – 5-й период; ◻ – 6-й период

Образование у d-элементов чисто металлической связи (все валентные электроны обобществлены) привело бы к образованию в узлах кристаллической решетки многозарядных ионов ( $Me^{8+}$ ,  $Me^{7+}$ ,  $Me^{6+}$ ,  $Me^{4+}$ ,  $Me^{3+}$ ). Оторвать электроны от таких положительно заряженных ионов и сделать их свободными очень трудно и поэтому следует предположить, что часть валентных электронов участвует в образовании ковалентных связей между атомами в кристалле, а свободными будут не более 2-х электронов внешнего электронного слоя. Таким образом, основной вклад в энергию связи у d-металлов вносит ковалентная связь d-электронов и поэтому металлы середины периода хрупки и очень тверды. Металлическая связь в чистом виде характерна только для щелочных и щелочноземельных металлов.

В целом химическая связь между разнородными атомами в твердых неорганических веществах имеет *ковалентно-ионно-металлический характер*. Обычно указывают двойственный характер связи, пренебрегая одной из трех составляющих, вносящей наименьший вклад. Например, в *InSb* указывают ковалентно-металлическую, в *NaSb* – ионно-металлическую, а в *ZnS* – ковалентно-ионную и т.д.

## Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. В чем состоит основная идея теории Косселя?
2. В чем состоит основная идея теории Льюиса?
3. Дайте определение химической связи. Покажите на примере образования молекулы водорода возникновение химической связи.
4. На примере молекулы  $AB$  покажите причины возникновения связывающей и разрыхляющей областей в молекулах.
5. Проиллюстрируйте характер зависимости потенциальной энергии от расстояния между ядрами в ионе  $H_2^+$ . Объясните причины наблюдаемой зависимости.
6. Чем отличаются связывающий ( $\sigma$ ) и разрыхляющий ( $\sigma^*$ ) уровни?
7. Назовите основные параметры молекулы.
8. Назовите основные положения метода молекулярных орбиталей.
9. Объясните физический смысл метода МО ЛКАО и покажите схему образования связывающей и разрыхляющей МО при перекрывании  $s$ -орбиталей.
10. Изобразите энергетическую диаграмму МО, образующихся при перекрывании  $1s$ -орбиталей.
11. Изобразите энергетические диаграммы МО для двухатомных гомоядерных молекул конца и начала периода. В чем различие диаграмм и почему оно возникает?
12. Как рассчитывается порядок связи?
13. Нарисуйте энергетические диаграммы МО для двухатомных гомоядерных молекул второго периода. В чем их различие? Рассчитайте порядок связи для них. Как изменяется порядок связи в ряду этих молекул?
14. Как можно повысить или понизить порядок связи в молекуле?
15. Чем отличаются энергетические диаграммы МО гомоядерных и гетероядерных молекул?
16. В чем особенность формирования молекулярных орбиталей в многоатомных молекулах?
17. Объясните, как образуются МО в молекуле  $MgH_2$  и нарисуйте энергетическую диаграмму для этой молекулы.
18. Чем отличаются парамагнитные, диамагнитные и ферромагнитные вещества? Чем обусловлены их магнитные свойства?
19. Как теория МО объясняет окраску веществ?
20. Назовите основные положения метода валентных связей.



21. Какие механизмы образования связей различают в методе ВС? Объясните их смысл и покажите на примерах.
22. Что понимают под валентностью?
23. Чем объясняется насыщенность ковалентной связи?
24. Чем обусловлена направленность ковалентной связи? Чем отличаются  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи?
25. В чем смысл делокализованной  $\pi$ -связи?
26. Что такое гибридизация АО и для чего это понятие используется в методе ВС?
27. Покажите на примерах возможные типы гибридизации АО.
28. Как влияет энергетическое различие s- и p-орбиталей и радиус атома на гибридизацию АО?
29. Назовите основные положения теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей.
30. Покажите направленность гибридных орбиталей, участвующих в образовании связей в молекулах типа  $AB_n$  для различных  $n$ .
31. Нарисуйте конфигурацию электронных пар атома  $A$  и геометрическую форму молекул типа  $AB_nE_m$ . Назовите эти конфигурации и формы молекул.
32. Покажите, как, используя идею гибридизации, донорно-акцепторный механизм образования связей и понятие о степени окисления можно определить структуру молекул. Приведите примеры.
33. Как определяют электрический дипольный момент для связи и для сложных молекул?
34. Что понимают под поляризуемостью связи?
35. Сравните методы МО и ВС. Что их объединяет? Какие преимущества каждого из них? Приведите примеры.
36. Какую связь называют ионной? Какими свойствами она обладает? В чем ее особенность?
37. Как тип связи (ковалентной и ионной) связан с разностью электроотрицательностей элементов в молекуле?
38. Выведите формулу Борна.
39. Что такое «поляризуемость» и «поляризующая способность» ионов? От чего они зависят?
40. Где используются эти понятия? Приведите примеры.
41. В чем особенность металлической связи?
42. Как зависит энергия связи в кристаллах от положения элемента в периодической системе? Почему? Что нужно учитывать при объяснении характера изменения связи у d-металлов?

## ТЕМА 5

### МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Свойства веществ (простых и сложных) зависят не только от внутримолекулярного взаимодействия между атомами, обусловленного действием валентных (химических) сил и характеризующегося насыщенностью, большими энергетическими эффектами и специфичностью, но в значительной мере и от интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

Межмолекулярное взаимодействие отличается от химического тем, что оно проявляется на значительно большем расстоянии и характеризуется небольшими энергиями.

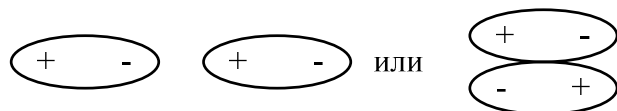
Силы межмолекулярного взаимодействия, имеющие электрическую природу, называются силами Ван-дер-Ваальса (голландский физико-химик, лауреат Нобелевской премии).

Энергию межмолекулярного взаимодействия ( $E_m$ ) можно представить в виде алгебраической суммы энергий, характеризующих различные виды взаимодействия молекул

$$E_m = E_k + E_o + E_l + E_{om}, \quad (5.1)$$

где  $E_k$ ,  $E_o$ ,  $E_l$ ,  $E_{om}$  – соответственно энергии взаимодействия Кеезома, Дебая, Лондона и энергия отталкивания молекул.

При взаимодействии **полярных** молекул происходит их взаимная ориентация противоположными полюсами друг к другу

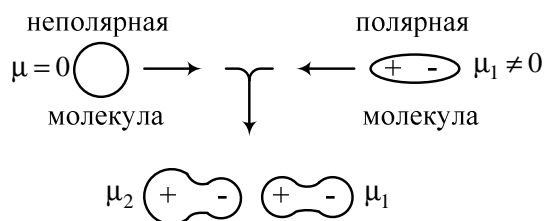


В этом случае межмолекулярное взаимодействие называется **ориентационным**. Энергия взаимодействия двух однородных полярных молекул (энергия Кеезома) равна

$$E_k = -\frac{2\mu^4}{3l^6kT}, \quad (5.2)$$

где  $\mu$  – постоянный дипольный момент молекулы;  $l$  – расстояние между центрами диполей;  $T$  – температура;  $k$  – постоянная Больцмана.

**Неполярная** молекула, попав в поле полярной молекулы, поляризуется и в ней возникает индуцированный дипольный момент. Это приводит к возникновению межмолекулярного взаимодействия, называемого **индукционным**



Энергия индукционного взаимодействия (энергия Дебая) определяется для молекул соотношением

$$E_d = -2\alpha \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{l^6}, \quad (5.3)$$

где  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  – постоянный и наведенный (индуцированный) дипольные моменты молекул;  $\alpha$  – электронная поляризуемость (деформируемость внешних электронных оболочек электрическим полем) неполярной молекулы.

Так как электронная поляризуемость  $\alpha$  возрастает с увеличением размеров молекул или атомов и их молярной массы, молекулы с большой молярной массой образуют более прочные межмолекулярные связи с полярными молекулами.

При сближении **неполярных** молекул между ними также возникает межмолекулярное взаимодействие. Это взаимодействие обусловлено возникновением мгновенных диполей вследствие быстрого перемещения электронов в молекулярных орбиталях. Эти диполи появляются и исчезают с частотой  $10^{15}$  циклов за секунду, что и приводит к постоянному усредненному межмолекулярному взаимодействию с энергией Лондона

$$E_l = -E_u \frac{3\alpha^2}{4l^6}, \quad (5.4)$$

где  $E_u$  – энергия ионизации молекулы или атома.

Взаимодействие между неполярными молекулами получило название **дисперсионное**.

Особенностью дисперсионного взаимодействия является то, что оно возникает не только у неполярных молекул, но и у любых молекул, независимо от их строения. Это придает межмолекулярным взаимодействиям универсальность.

Кроме сил притяжения между молекулами при их сближении действуют также силы взаимного отталкивания электронов и ядер молекул. Энергия отталкивания молекул друг от друга равна

$$E_{отт} = \frac{b}{l^n}, \quad (5.5)$$

где  $b$  – постоянная отталкивания;  $n = 5 \div 15$ .

Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия при  $T=const$  описывается соотношением, полученным из формулы (5.1)

$$E_m = -\frac{a}{l^6} + \frac{b}{l^n}. \quad (5.6)$$

Это уравнение называют уравнением Леннарда – Джонса.

На рисунке 5.1 показана потенциальная кривая взаимодействия двух молекул

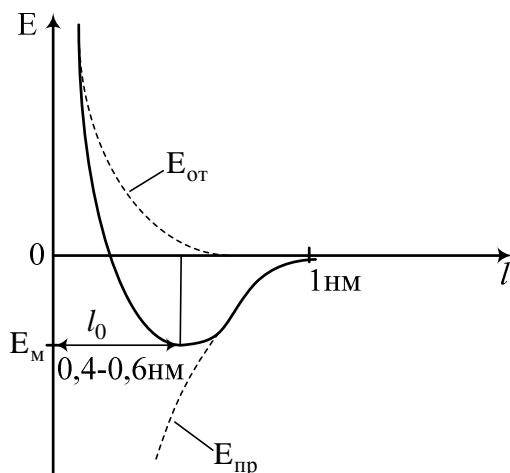


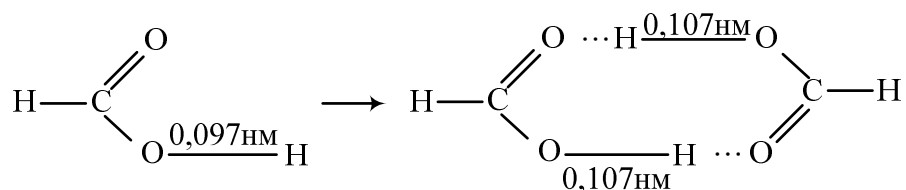
Рис. 5.1. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия двух молекул от расстояния между ними:  
 $l_0$  – равновесное межмолекулярное расстояние;  
 $E_{пр}$  – энергия притяжения;  $E_{от}$  – энергия отталкивания

Как видно из рисунка, потенциальная кривая взаимодействия между двумя молекулами отличается от потенциальной кривой взаимодействия двух атомов только равновесным расстоянием и энергией. Расстояние между молекулами значительно больше, а энергия – меньше.

Кроме межмолекулярного взаимодействия, обусловленного силами Ван-дер-Ваальса, существует особый вид межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия с участием атома водорода, получивший название **водородной связи**.

Водородная связь носит промежуточный характер между валентным и межмолекулярным взаимодействием, т.к. с одной стороны, она направлена и насыщаема, а с другой, – обладает невысокой энергией (8 – 80 кДж/моль). Эта связь возникает между положительно поляризованным атомом водорода, химически связанным с высокоэлектроотрицательным элементом и отрицательно поляризованным атомом фтора, кислорода или

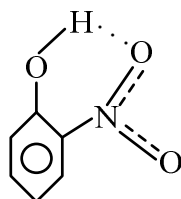
азота (реже хлора, серы и др.), принадлежащим другой (или той же) молекуле. Способность поляризованного атома водорода участвовать в таком взаимодействии обусловлена его уникальными свойствами – малым размером и отсутствием внутренних электронных слоев. Это позволяет ему приближаться к отрицательно поляризованному атому (фтор, кислород, азот и др.) соседней молекулы на расстояние, достаточное для возникновения связи в результате смещения электронной плотности. Об этом свидетельствует изменение длины ковалентной связи Э – H, например, при образовании димера муравьиной кислоты за счет водородных связей (они показаны точками)



Длина ковалентной связи O – H увеличилась от 0,097 нм в мономере до 0,107 нм в димере.

У любой водородной связи угол – Э – H ... Э – всегда близок к 180°, а ее длина, определяемая как расстояние между атомами Э, составляет 0,228 – 0,350 нм. Энергия водородной связи в зависимости от электроотрицательности атомов химических элементов, связанных с водородом, может изменяться в пределах 4 – 80 кДж/моль. Так, энергия водородной связи  $H \cdots F$  равна 82,  $H \cdots O$  – 21,  $H \cdots N$  – 8 кДж/моль. Водородная связь тем сильнее, чем больше электроотрицательность и меньше размер атома Э. Различают *симметричную* и *асимметричную* водородные связи. В первом случае атомы Э принадлежат одному и тому же элементу ( $H_2O \cdots H - O - H$  или  $F - H \cdots F - H$ ), а во втором – разным элементам ( $H - O - H \cdots NH_3$  или  $H - O - H \cdots F - H$ ).

Водородная связь может образовываться не только между молекулами, но и внутри молекул, содержащих определенные функциональные группы (например, –OH, –NH<sub>2</sub>, –NO<sub>2</sub> и др.). Они называются, соответственно, межмолекулярной и внутримолекулярной водородными связями. Внутримолекулярная водородная связь образуется, например, в молекуле о-нитрофенола между группами –OH, –NO<sub>2</sub>



Благодаря межмолекулярной водородной связи молекулы могут объединяться в димеры и более сложные ассоциаты, устойчивые при достаточно низких температурах. Ассоциаты могут представлять собой одномерные образования (цепи, кольца), двумерные плоские сетки и трехмерные пространственные структуры. Например, в кристалле льда молекулы воды расположены тетраэдрически – каждый атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода, причем с двумя из них он связан полярной ковалентной связью, а с двумя другими – водородной связью. В результате образуется ажурная структура, далекая от плотной упаковки. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 15 %). Это уменьшает расстояние между молекулами воды и приводит к повышению плотности жидкой воды по сравнению со льдом. Максимум плотности воды достигается при 4 °С. Наблюдаемая аномалия объясняется наложением *двух процессов*: *уплотнения* за счет разрыва водородных связей и *теплового расширения* при нагревании. Ассоциация молекул воды за счет водородных связей обуславливает также аномально высокие температуры плавления и кипения воды по сравнению с аналогичными водородными соединениями серы, селена и теллура. На рис. 5.2 аномальность свойств веществ с водородными связями ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HF$ ) показана на примере температур кипения. Температура кипения воды выше, чем  $HF$  потому, что каждая молекула  $H_2O$  может образовывать водородные связи одновременно с четырьмя соседними молекулами, а  $HF$  – только с двумя.

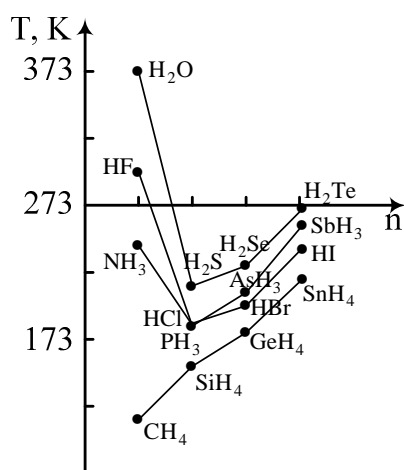


Рис. 5.2. Температуры кипения некоторых водородных соединений ( $n$  – номер периода в ПСМ)

В зависимости от давления и температуры любое вещество может находиться в одном из четырех агрегатных состояний: *твердом, жидком, газообразном* или в виде *плазмы*.

Условия перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое зависят от характера связи между частицами, причем этот переход может сопровождаться изменением самого типа связи. Например, при испарении металла исчезает металлическая связь, а при плавлении неметаллических и полупроводниковых кристаллов может возникнуть металлическая проводимость и т.д.

Состояние вещества, зависящее от температуры и давления, можно изобразить с помощью  $p - T$ -диаграммы. На рис. 5.3 показана  $p - T$ -диаграмма состояния воды.

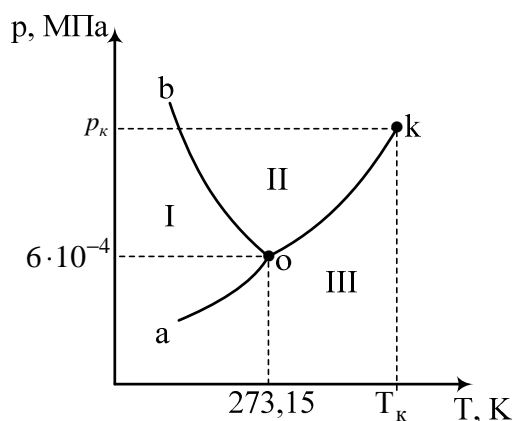


Рис. 5.3. Диаграмма состояния воды: I – твердое состояние; II – жидкое состояние; III – газообразное состояние;  $ao$  – кривая сублимации (возгонки);  $ob$  – кривая плавления;  $ok$  – кривая испарения.

Все три кривые (см. рис. 5.3) сходятся в точке  $o$ , которую называют тройной точкой. При  $p = 6 \cdot 10^{-4}$  МПа и  $T = 273,15$  К (в точке  $o$ ) вода одновременно находится в твердом, жидком и газообразном состоянии. Кривая  $ok$  обрывается в точке  $k$ , которая называется критической. При  $p_k$  и  $T_k$  (в точке  $k$ ) исчезает различие между газом и жидкостью. Такое состояние называется флюидным.

### ***Газообразное состояние вещества***

В газообразном состоянии практически отсутствует взаимодействие между частицами из-за большого расстояния между ними. Это расстояние в 10 – 20 раз больше собственного размера частиц, и поэтому взаимодействие между ними может проявляться только при столкновении, причем оно зависит от их природы, т.е. является специфическим для каждого вещества. Чем больше частиц находится в данном объеме, тем чаще они сталкиваются и тем сильнее это сказывается на свойствах газа. Таким образом,

при повышении давления специфика межмолекулярного взаимодействия проявляется в газах сильнее, наоборот, при уменьшении давления (увеличении расстояния между частицами) это взаимодействие проявляется все меньше и поведение различных газов может описываться одними и теми же законами. Если давление стремится к нулю, то состояние газа стремится к предельному состоянию, которое называется *идеальным состоянием*. Идеальным можно считать некоторый гипотетический газ, состоящий из частиц, не имеющих объема – материальных точек, которые при столкновении ведут себя, как абсолютно упругие шары. Состояние идеального (или близкого к идеальному по свойствам) газа описывается с помощью уравнения Клапейрона – Менделеева

$$pV = n_g RT, \quad (5.7)$$

где  $p$  – давление (Па);  $V$  – объем ( $\text{м}^3$ );  $n_g$  – количество вещества (моль);

$R = 8,31 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура (К).

При повышении давления реальный газ все сильнее отличается по свойствам от идеального и наступает момент, когда уравнение (5.7) уже не может быть использовано для его описания. Поведение реального газа в этом случае описывают с помощью уравнения состояния, предложенного Ван-дер-Ваальсом (для 1 моль газа)

$$\left( p + \frac{a}{V_n^2} \right) \cdot (V_n - b) = RT, \quad (5.8)$$

где  $V_n$  – молярный объем газа при данных условиях;  $a$  и  $b$  – параметры, постоянные для данного уравнения газа (приводятся в справочниках).

В этом уравнении член  $\frac{a}{V_n}$  учитывает силы притяжения между молекулами газа, которые приводят к его сжатию, как под действием дополнительного давления, и  $b$  – параметр, связанный с собственным объемом частиц. Из уравнения (5.8) видно: чем меньше постоянные  $a$  и  $b$ , тем ближе поведение газа к идеальному.

### ***Жидкое состояние веществ***

В структурном отношении жидкости занимают промежуточное положение между твердыми телами и газами. С твердым состоянием их сближает компактное расположение частиц, обуславливающее высокую плотность и малую сжимаемость по сравнению с газами. Структура и



внутреннее строение жидкостей и твердых тел во многом схожи и характеризуются упорядоченным расположением частиц. Однако в жидкостях эта упорядоченность носит ограниченный характер («ближний порядок»). Частицы в жидкости вследствие большой подвижности способны образовывать только некоторые фрагменты упорядоченных структур – их агрегаты или ассоциаты. Эти агрегаты (ассоциаты) не имеют резких границ, находятся в постоянном движении, могут полностью разрушаться и образовываться снова. На степень агрегации (ассоциации) частиц существенное влияние оказывает температура. При понижении температуры агрегаты (ассоциаты) частиц жидкости увеличиваются и она становится более структурированной, а при повышении, наоборот, происходит дробление агрегатов (ассоциатов). Вблизи температуры кристаллизации эти образования превращаются в центры кристаллизации твердой фазы. Отличают жидкое состояние от твердого состояния и сближают с газообразным большая подвижность частиц, текучесть и изотропность (одинаковость физических свойств по различным направлениям). Жидкостям присущ определенный объем, и в свободном состоянии они стремятся принять такую форму, которая соответствовала бы минимальной площади поверхности. Это связано с неуравновешенностью межмолекулярных сил, действующих у поверхности и направленных вглубь жидкости. Вот почему маленькие капли жидкости стремятся к шарообразной форме. Одной из характеристик жидкости является *поверхностное натяжение*. Это энергия, необходимая для увеличения поверхности жидкости, и минимального значения она достигает, когда жидкость принимает сферическую форму.

Таким образом, жидкое состояние существует в определенном температурном интервале, ограниченном, с одной стороны, температурой плавления, а с другой, – критической температурой, при которой исчезает граница раздела между жидкостью и ее паром.

### ***Твердое состояние вещества***

Характерной особенностью твердого состояния вещества является постоянство его формы, что обусловлено более жесткими связями между частицами. Их тепловое движение осуществляется в виде колебаний около неподвижных точек, определяющих равновесное расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии притяжения.

Твердые вещества могут находиться как в ***кристаллическом***, так и в ***аморфном*** состояниях. В аморфном состоянии вещество сохраняет неупорядоченное расположение частиц жидкой фазы, т.е. существует только ближний порядок частиц. Поэтому для аморфных веществ, подобно жид-

костям, *характерна изотропность* свойств. Кроме того у них *отсутствует фиксированная температура плавления*. Переход аморфного вещества в жидкое состояние из твердого не сопровождается скачкообразным изменением свойств. Например, при нагревании такое вещество постепенно размягчается, переходит в вязкотекучее состояние и затем превращается в жидкость. В процессе нагревания аморфного вещества увеличение объема происходит постепенно и переход из твердого состояния в жидкое характеризуется интервалом температур  $\Delta T$  (рис. 5.4).

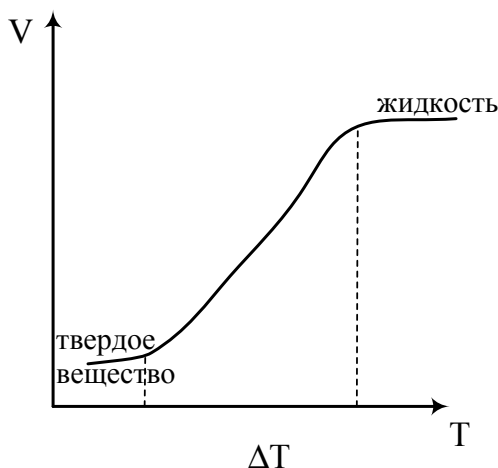


Рис. 5.4. Плавление аморфного вещества

**Аморфное состояние** – метастабильное (неустойчивое) состояние вещества. Оно характеризуется большим удельным объемом по сравнению с кристаллическим. Поэтому с течением времени аморфное вещество превращается в кристаллическое с выделением энергии.

Стеклообразное состояние вещества также является аморфным и возникает при быстрой кристаллизации расплава, когда частицы не успевают занять свои места в кристаллической решетке. В стеклообразном состоянии могут находиться простые вещества ( $C$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $S$ ,  $Se$  и др.), оксиды ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_4O_{10}$  и др.), галогениды ( $BeF_2$ ), халькогениды ( $As_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$  и др.) и многие органические полимеры.

Отличительной особенностью *кристаллического состояния* вещества является высокий уровень упорядоченности системы, наличие симметрии в расположении образующих кристалл частиц и как следствие этого – **анизотропия** свойств, т.е. неодинаковость свойств по разным направлениям. Если в структурном отношении в жидкостях и аморфных веществах существует только **ближний порядок**, то в кристаллах ближний порядок переходит в **дальний**, т.е. упорядоченное расположение частиц распро-

страняется на весь объем твердого тела. Образование упорядоченной кристаллической структуры энергетически выгодно, и поэтому процесс кристаллизации протекает самопроизвольно. Кристаллическое состояние также характеризуется наличием строго фиксированной температуры плавления, при которой физические свойства изменяются скачкообразно (резко). В качестве примера на рис. 5.5 показано изменение объема кристаллического вещества в момент плавления.

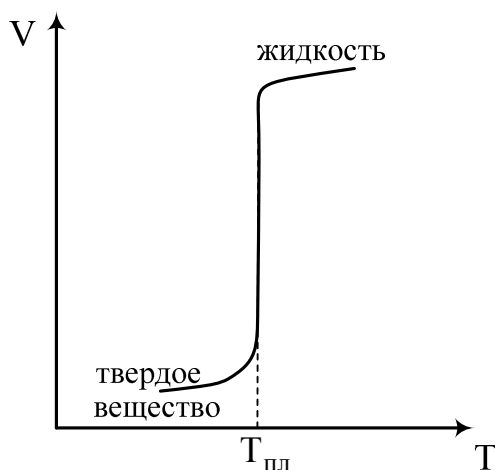


Рис. 5.5. Плавление твердых кристаллов

При достижении температуры плавления ( $T_{пл}$ ) происходит резкое увеличение объема вещества.

Геометрически правильная форма кристаллов обусловлена наличием кристаллической решетки, которая отражает тип пространственного расположения частиц (атомов, ионов, молекул) в кристалле. Точки, в которых расположены частицы, называют *узлами решетки*. Кристаллическая решетка состоит из совершенно идентичных *элементарных ячеек*, представляющих собой наименьший объем кристалла в виде параллелепипеда, повторяющегося в кристалле бесконечное число раз. Элементарные ячейки соприкасаются между собой целыми гранями и характеризуются длиной своих ребер ( $a, b, c$ ) и значениями углов ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) между ними. Длины ребер и углы между ними элементарной ячейки называют *параметрами кристаллической решетки*. По параметрам элементарных ячеек все кристаллы делят на семь *кристаллических систем*, или *сингоний* (рис. 5.6).

Одно и то же кристаллическое вещество при разных способах его получения может иметь разную структуру, образовывать разные по форме и симметрии кристаллы. Это явление называют *полиморфизмом*.

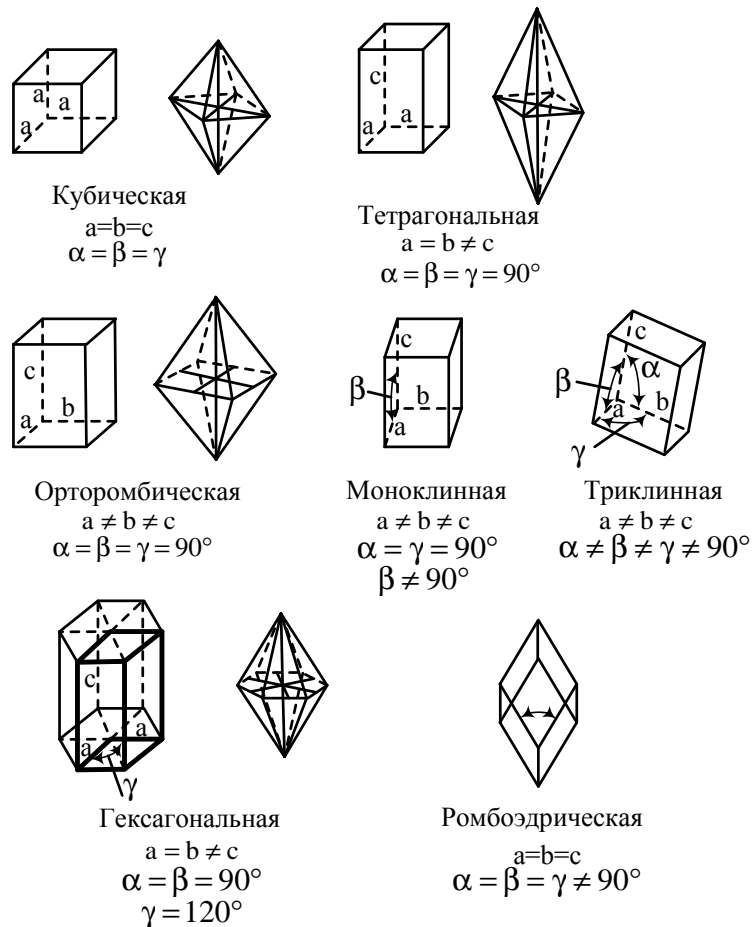


Рис. 5.6. Основные кристаллические системы (сингонии)

Переход из одной полиморфной модификации в другую происходит при изменении температуры и (или) давления. При этом он может быть обратимым (*энантиотропным*) или необратимым (*монотропным*). Например, обратимым является переход  $\alpha - SiO_2 \leftrightarrow \beta - SiO_2$ , а необратимым –  $VN \xrightarrow{T > 1773 \text{ К, } P = 6,5 \text{ ГПа}} VN(\text{борозон})$   
*графитоподобный*                      *алмазоподобный*

Полиморфизм кристаллов простых веществ называют *аллотропией*. У аллотропных модификаций простых веществ также существуют энантиотропные и монотропные переходы. Например, переход  $\alpha - S_8 \xleftarrow{368 \text{ К}} \beta - S_8$  является энантиотропным, а переход  $P_{(\text{белый})} \xleftarrow{473 \text{ К, } 1,25 \text{ ГПа}} P_{(\text{черный})}$  – монотропным.

Наряду с полиморфизмом нередко наблюдается явление *изоморфизма*. Это свойство атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы. Примером изоморфных веществ являются алюмокалиевые ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) и хромокалиевые ( $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) квасцы.

Учитывая вид частиц и характер связи между ними, кристаллические вещества можно разделить на четыре группы: **ионные**, **атомные**, **молекулярные** и **металлические кристаллы**. В узлах кристаллической решетки *ионных кристаллов* находятся ионы (простые и сложные). Так как электростатическое взаимодействие ионов не имеет направленности, каждый ион стремится окружить себя как можно большим числом ионов противоположного знака. Поэтому ионный кристалл следует рассматривать как одну гигантскую молекулу, из которой можно выделить фрагмент, отвечающий стехиометрическому соотношению между катионами и анионами в кристалле. Этот фрагмент называют условной стехиометрической молекулой. Например, в кристалле поваренной соли можно выделить фрагмент, соответствующий условной стехиометрической молекуле  $NaCl$ , а в кристалле хлорида кальция –  $CaCl_2$  и т.д.

Ионные кристаллы отличаются большой твердостью, высокими температурами плавления, малой летучестью, слабой деформируемостью, высокой хрупкостью.

*Атомные кристаллы* состоят из нейтральных атомов, объединенных вместе ковалентными химическими связями. В таких кристаллах также можно выделить определенный фрагмент, отвечающий стехиометрическому соотношению между атомами и соответствующий молекуле в газовой фазе, или просто условной стехиометрической молекуле. Веществ, обладающих атомной кристаллической решеткой, сравнительно немного. К ним относятся, например, алмаз, кремний, некоторые соединения элементов с углеродом, кремнием, бором, азотом и др.

Атомные кристаллы, как правило, плохие проводники теплоты и электричества. Их отличают химическая инертность, высокая твердость, тугоплавкость.

В узлах *молекулярных кристаллических решеток* находятся молекулы, связанные между собой межмолекулярными силами. Веществ, существующих в виде молекулярных кристаллов, известно много. Такие кристаллы образуют соединения с ковалентной связью в молекулах. Так как связь между молекулами слабая, то молекулярные кристаллы в большинстве случаев обладают низкими температурами плавления и кипения, высокой летучестью, небольшой твердостью, не обладают электрической проводимостью. Молекулярные кристаллы образуют все газы ( $H_2, O_2, N_2, CO_2, SF_6$  и др.), некоторые галогениды и оксиды. Молекулярные кристаллы могут состоять из молекул бесконечной протяженности ( $Se, Te, SiS_2, PdCl_2$  и др.).

Кристаллические решетки, образуемые атомами металлов, называются *металлическими*. Между атомами в таких кристаллах действует металлическая связь. Это особый тип связи. В отличие от ковалентных и ионных соединений в металлах небольшое число электронов одновременно связывает большое число атомных ядер, а сами электроны могут перемещаться в металле. Наличие в металлах сильно делокализованной химической связи обуславливает большую электрическую проводимость, теплопроводность и высокую пластичность металлов.

Приведенная выше классификация твердых кристаллов отвечает предельным случаям, а на практике часто встречаются промежуточные типы – ковалентно-ионные, молекулярно-ковалентные и т.д. Например, в кристаллах графита внутри каждого слоя связи ковалентно-металлические, а между слоями – межмолекулярные.

Исследования строения и свойств кристаллических веществ показали, что кристаллическая решетка со строго определенными параметрами и повторением совершенно одинаковых элементарных ячеек является идеализированной схемой, от которой в действительности всегда бывают отклонения. Отклонения от идеального расположения частиц в кристаллической решетке называют *дефектами*. Они оказывают большое, а иногда решающее влияние на свойства кристаллических веществ. Если в каком-то месте кристаллической решетки отсутствует одна из частиц (атом, ион, молекула), то вокруг полости происходит искажение структуры и такой дефект называется *вакансией*. Появление лишней частицы в межузловом пространстве кристалла приводит к возникновению дефекта *внедрения*. В ионных кристаллах появление вакансии катиона приводит к появлению вакансии аниона (условие электронейтральности кристалла), и такой тип дефекта называется *дефектом Шоттки*. Внедрение же иона в *межузлие* сопровождается появлением на его прежнем месте вакансии, и такой дефект называется *дефектом Френкеля*.

Отсутствие одного из элементов соединения в некоторых узлах его кристаллической решетки обуславливает изменение его состава – отклонение от стехиометрии. В зависимости от условий получения и роста кристаллов число вакансий может быть различным, поэтому нестехиометрические соединения (бертоллиды) обычно имеют переменный состав. Отклонения от стехиометрии могут быть вызваны и дефектами внедрения или различными комбинациями двух видов дефектов. В настоящее время выявлено огромное число нестехиометрических соединений, к которым, например, относится большинство оксидов, нитридов, гидридов, карбидов и силицидов d-элементов.

Наряду с твердокристаллическим состоянием вещества существует **жидкокристаллическое – мезофазное состояние**. Так же, как и твердые, жидкие кристаллы *обладают анизотропностью*, т.е. зависимостью свойств от направления, но при этом их частицы могут свободно перемещаться друг относительно друга с сохранением определенной ориентации. Жидкокристаллическое состояние реализуется для веществ, как правило, органической природы, молекулы которых имеют *нитеобразную структуру*. По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок в расположении частиц.

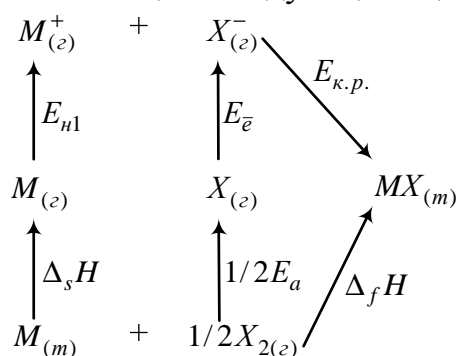
Структура жидких кристаллов легко изменяется при нагревании, воздействии электрических и магнитных полей, механических напряжений и т.д., в результате чего изменяются их физические свойства. На этом основано применение жидких кристаллов в цветных дисплеях, термометрах, буквенно-цифровых индикаторах и других устройствах.

Важной характеристикой кристаллов является **энергия кристаллической решетки**. Для ионных кристаллов энергию кристаллической решетки можно оценить с помощью уравнения Борна – Майера

$$E_{к.р.} = -\frac{A \cdot N_A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot (\bar{e})^2}{a} \left(1 - \frac{\rho}{a}\right), \quad (5.9)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $A$  – постоянная Маделунга, геометрический фактор, позволяющий учесть остальные ионы в кристалле;  $z_1, z_2$  – заряды ионов (в единицах заряда электрона);  $\bar{e}$  – заряд электрона;  $a$  – расстояние между ближайшими ионами;  $\rho$  – постоянная, которая может оцениваться из сжимаемости и имеет значение порядка 345 пм.

Энергия кристаллических решеток может быть найдена из экспериментальных данных. Для этих целей используют **цикл Борна – Габера**. Например, расчет энергии решетки кристаллических галогенидов щелочных металлов производят с помощью следующего цикла:



где  $E_{к.р.}$  – энергия кристаллической решетки;  $\Delta_f H$  – теплота образования  $MX_{(m)}$ ;  $\Delta_s H$  – теплота сублимации;  $E_a$  – энергия атомизации;  $E_{u1}$  – энергия ионизации;  $E_{\bar{e}}$  – энергия сродства к электрону.

Согласно закону сохранения энергии тепловой эффект не зависит от пути, по которому проходит процесс, и поэтому для рассматриваемого цикла можно записать

$$\Delta_f H = \Delta_s H + E_{u1} + 1/2E_a - E_{\bar{e}} - E_{кр} \quad (5.10)$$

или

$$E_{кр} = \Delta_s H + E_{u1} + 1/2E_a - E_{\bar{e}} - \Delta_f H \quad (5.11)$$

Для хлорида натрия  $\Delta_s H = 108$  кДж/моль;  $E_{u1} = 496$  кДж/моль;  $1/2E_a = 120$  кДж/моль;  $E_{\bar{e}} = 348$  кДж/моль;  $\Delta_f H = -411$  кДж/моль и энергия кристаллической решетки может быть рассчитана по формуле (5.11)

$$E_{кр}(NaCl) = 108 + 496 + 120 - 348 + 411 = 787 \text{ кДж/моль.}$$

Характер химической связи в твердых телах с координационной структурой определяется наличием большого количества частиц, одновременно взаимодействующих друг с другом. Общий подход при рассмотрении ионных, ковалентных и металлических кристаллов дает **зонная теория**, которая основывается на положениях теории молекулярных орбиталей. Согласно этой теории при перекрывании двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали (связывающая и разрыхляющая), т.е. образуется два новых энергетических состояния.

**Зонная теория** рассматривает твердое тело как единый коллектив взаимодействующих частиц, и поэтому число энергетических состояний, возникающих в результате перекрывания атомных орбиталей  $N$  атомов, будет равно  $N$ . Поскольку число  $N$  очень велико (в  $1 \text{ см}^3$  металлического кристалла содержится  $10^{22} - 10^{23}$  атомов), то  $N$  состояний сближаются, образуя **энергетическую зону**. А так как энергетическое различие состояний электронов в этой зоне составляет всего  $10^{-22}$  эВ, то изменение энергии электрона в пределах зоны можно представить как непрерывную полосу энергии. Таким образом, процесс образования молекулярных орбиталей в кристалле можно рассматривать как расщепление атомных орбиталей в зону. Орбитали энергетической зоны заполняются двумя электронами в порядке увеличения их энергии и в соответствии с принципом Паули. Максимальное число электронов в зонах, возникающих за счет перекрывания



атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталей, соответственно равно  $2N$  ( $s$ -зона),  $6N$  ( $p$ -зона),  $10N$  ( $d$ -зона),  $14N$  ( $f$ -зона). Свойства кристаллов зависят от наличия трех видов зон. Зона, которую занимают электроны, осуществляющие связь в кристалле, называется *валентной зоной*. Свободная зона, расположенная энергетически выше валентной, называется *зоной проводимости*. Электроны, находясь в этой зоне, могут свободно перемещаться и тем самым обеспечивать электрическую проводимость кристалла. Между валентной зоной и зоной проводимости может находиться *запрещенная зона*. Примеры возникновения энергетических зон в кристаллах натрия и хлорида натрия показаны на рис. 5.7.

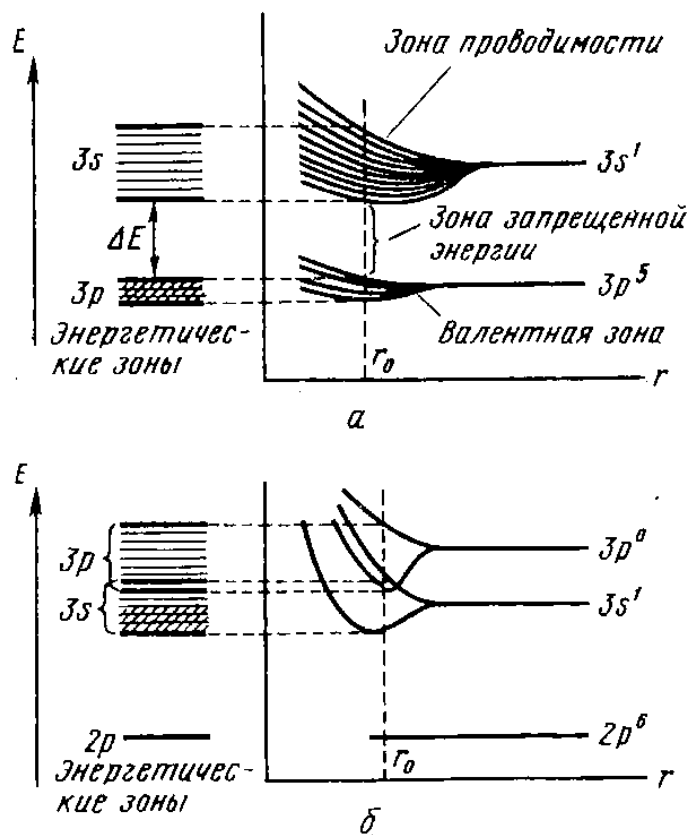


Рис. 5.7. Возникновение энергетических зон в кристаллах хлорида натрия (а) и натрия (б) ( $r_0$  – равновесное расстояние между частицами в кристалле)

В зависимости от электронного строения атомов и их расположения в кристаллической структуре валентная зона и зона проводимости могут перекрываться (см. рис. 5.7, б) или не перекрываться (см. рис. 5.7, а). В последнем случае между зоной проводимости и валентной зоной существует *запрещенная зона*. Если ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  изменяется в интервале от 0,1 до 3 эВ, то такие кристаллы обладают полупроводниковыми свойствами. При  $\Delta E > 3$  эВ кристаллические вещества обладают диэлек-

трическими свойствами и относятся к изоляторам. В металлах  $\Delta E < 0,1$  эВ, и поэтому они легко проводят электрический ток, т.к. электроны из валентной зоны без существенных энергетических затрат могут переходить в зону проводимости (см. рис. 5.7, б).

Наряду с газообразным, жидким и твердым состоянием вещества существует еще плазменное состояние.

**Плазма** – частично или полностью ионизированный газ, в котором количество положительных и отрицательных зарядов одинаково или почти одинаково.

По способу получения различают термическую и газоразрядную плазму. Термическая (изотермическая плазма) возникает при нагревании газа до высоких температур, а газоразрядная возникает при электрических разрядах в газовой среде.

Плазму называют низкотемпературной, или холодной, если ее температура от 1000 до 10000 К, и высокотемпературной, или горячей, если ее температура выше 10000 К и может достичь миллионов градусов.

Роль плазмохимических процессов в технике и технологии с каждым годом возрастает. Они применяются при нанесении металлических покрытий на различные изделия, в том числе на полимеры, для получения металлов из оксидов и сульфидов, для синтеза тугоплавких карбидов, нитридов, оксидов в форме порошков и т.д.

При осуществлении дугового разряда в метане образуется ацетилен. Эта реакция  $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$  называется электрокрекингом метана и применяется в промышленном масштабе.

Механизм химических реакций, протекающих в плазме, а также их кинетика в настоящее время изучены недостаточно. Это сдерживает внедрение плазменных методов синтеза в химической технологии.

### **Вопросы и задания для самостоятельной работы**

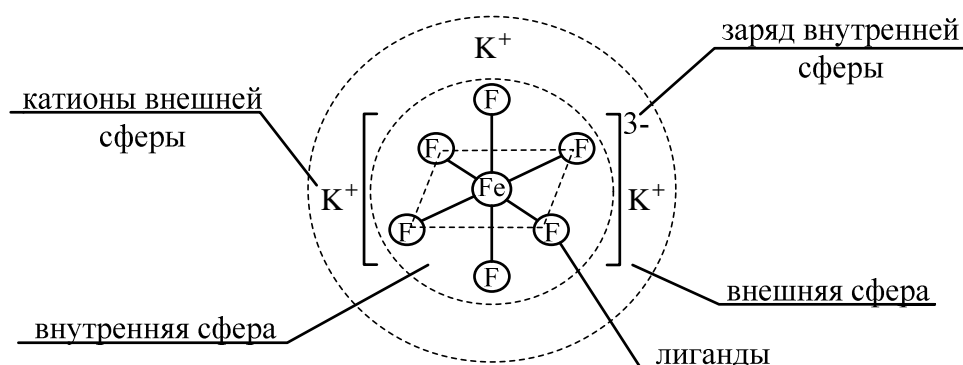
1. Чем отличается межмолекулярное взаимодействие от химического?
2. Какие силы называются вандерваальсовыми?
3. Чему равна энергия межмолекулярного взаимодействия?
4. Какое межмолекулярное взаимодействие называется ориентационным? Как определяется энергия этого взаимодействия?
5. Какое межмолекулярное взаимодействие называется индукционным? Как определяется энергия этого взаимодействия?
6. Какое межмолекулярное взаимодействие называется дисперсионным? Как определяется энергия этого взаимодействия?

7. Каким уравнением описывается суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия?
8. Нарисуйте потенциальную кривую взаимодействия двух молекул и сделайте пояснения к ней.
9. Какую связь называют водородной? Объясните механизм ее возникновения.
10. Какое влияние оказывает водородная связь на свойства веществ? Приведите примеры.
11. Чем различаются симметричная и асимметричная водородная связи?
12. Чем отличаются межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь? Приведите примеры.
13. В чем особенность структуры жидкой воды и льда? Как это влияет на их свойства?
14. Почему свойства жидких  $H_2O, HF, NH_3$  сильно отличаются от свойств аналогичных соединений других элементов VIA, VIIA, VA групп? Приведите примеры.
15. В каких агрегатных состояниях могут находиться вещества? От чего зависят условия перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое?
16. Изобразите  $p - T$ -диаграмму для воды. Дайте пояснения к ней.
17. В чем особенности газообразного состояния вещества?
18. Чем отличается идеальный газ от реального? Приведите уравнения, описывающие свойства этих газов. В чем их отличие?
19. В чем особенность жидкого состояния вещества?
20. Как изменяется степень структурирования в жидкости при изменении температуры?
21. Что сближает и что отличает жидкости от газов и твердых веществ?
22. Почему возникает поверхностное натяжение в жидкостях?
23. Дайте определение критической температуры.
24. В чем особенности твердого состояния вещества?
25. Чем отличаются аморфные вещества от кристаллических? Приведите примеры, подтверждающие это различие.
26. В чем особенности аморфного состояния вещества?
27. Как получается стеклообразное состояние?
28. В чем особенности кристаллического состояния вещества? Что понимают под анизотропией?

29. Чем обусловлена геометрически правильная форма кристаллов?
30. Что называют узлами кристаллической решетки, элементарной ячейкой?
31. Какими параметрами характеризуется кристаллическая решетка? Назовите основные кристаллические системы (сингонии).
32. Какое явление называется полиморфизмом?
33. Какие переходы называют энантиотропными и монотропными? Приведите примеры.
34. Что называют аллотропией? Приведите примеры.
35. Чем отличается явление изоморфизма от полиморфизма? Приведите примеры.
36. В чем особенность ионных кристаллов? Существуют ли ионные молекулы? Применимо ли понятие «валентность» к ионным кристаллам?
37. Какими свойствами обладают ионные кристаллы? Приведите примеры.
38. В чем особенность атомных кристаллов? Какими свойствами обладают вещества с атомной кристаллической решеткой? Приведите примеры.
39. В чем особенность молекулярных кристаллов? Какими свойствами они обладают? Приведите примеры.
40. В чем особенность кристаллических решеток металлов? Какими свойствами обладают металлы? Почему?
41. Какие дефекты кристаллических решеток называются «вакансией» и «внедрением»? Как они влияют на свойства веществ?
42. В чем особенность жидкокристаллического состояния? Какими свойствами обладают жидкие кристаллы? Где они используются?
43. Запишите формулу Борна – Майера. Дайте пояснение к ней.
44. На примере расчета энергии кристаллической решетки  $NaCl$  покажите применение цикла Борна – Габера.
45. В чем состоит основная идея зонной теории твердых тел?
46. Покажите на примерах возможность существования проводников, полупроводников и диэлектриков. Чем они отличаются? Почему?
47. В чем особенность плазменного состояния? Где применяется плазма?

## ТЕМА 6 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К координационным или комплексным соединениям относятся сложные соединения определенного состава, образующиеся из более простых, неизменных групп атомов элементов или одноатомных ионов в результате их координации вокруг атома или иона химического элемента. Этот атом или ион является центром комплексного соединения и называется *комплексообразователем*. Вокруг комплексообразователя координируются (определенным образом располагаются в пространстве) *лиганды*. В качестве лигандов (устаревшее название *адденды*) могут выступать нейтральные молекулы, ионы, атомы. Связь между комплексообразователем и лигандами называется координационной и осуществляется по донорно-акцепторному механизму. В целом комплексное соединение электронейтрально и включает *внутреннюю* и *внешнюю сферу*. Все, что входит во внутреннюю сферу, заключают в квадратные скобки. Если внутренняя сфера имеет заряд, то он нейтрализуется катионами или анионами внешней сферы, например, в комплексном соединении  $K_3[FeF_6]$



В зависимости от заряда внутренней сферы комплексные соединения делятся на катионные (положительный заряд), анионные (отрицательный заряд) и нейтральные (заряд отсутствует).

Число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут занять лиганды, определяет *координационное число*. Координационное число зависит от заряда иона:

Заряд центрального иона (комплексообразователя)	+1	+2	+3	+4
Характерное координационное число	2	4, 6	6, 4	8

Количество связей, образуемых лигандом с комплексообразователем, определяется его *дентатностью*: монодентатные лиганды –  $NH_3, H_2O, Cl^-$ ,

$F^-$ ,  $CN^-$  и др. образуют одну связь; бидентатные лиганды –  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NH_2-(CH_2)-NH_2$  и др. образуют две связи; полидентатные лиганды образуют более двух связей.

Причины образования комплексных соединений впервые были раскрыты в координационной теории А. Вернера (1893 г.). Основные положения этой теории можно сформулировать следующим образом:

1. Комплексные соединения имеют «центральное» строение. Атомы элементов могут проявлять два типа валентности – главную и побочную. Главная валентность отвечает обычной валентности элемента, а побочная – это дополнительная валентность.

2. Атомы каждого элемента стремятся насытить как главную, так и побочную валентность.

3. Каждый атом стремится окружить себя другими атомами или атомными группами. Их количество определяется координационным числом.

Изображая комплексные соединения, А. Вернер сплошной линией отмечал главную валентность, а пунктиром – побочную. Однако практика показала, что связь между комплексообразователем и лигандами не зависит от типа валентности. Вернер этого объяснить не мог.

Для химии комплексных соединений важное значение имеет умение составлять их названия и, наоборот, записывать формулы по названию.

Основы номенклатуры комплексных соединений были разработаны еще А. Вернером и получили свое развитие в правилах, принятых в 1960 г. Международным союзом по чистой и прикладной химии (ИЮПАК). При составлении названия комплексных соединений необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Определяют тип комплексного соединения (катионный, анионный или нейтральный).

2. При названии комплексного соединения катионного типа используют русское название комплексообразователя в родительном падеже, нейтрального – в именительном падеже, а при названии анионного – к корню латинского названия комплексообразователя прибавляют окончание **-ат**. Например, **цинкат**, **феррат**, **аргентат**, **висмутат**, **кобальтат**, **купрат**, **меркурат**, **никколат**, **станнат** и т.д. Во всех случаях *степень окисления* комплексообразователя обозначают римской цифрой в круглых скобках после названия.

3. Название лигандов проводится следующим образом:

а) нейтральные молекулы сохраняют свое название за исключением воды – аква,  $NH_3$  – аммин,  $CO$  – карбонил,  $NO$  – нитрозил;

б) название лигандов-анионов заканчивается на **-о**, например, хлоро, циано, нитро, сульфато, карбонато и т.д. К названию лигандов-катионов добавляют окончание **-ий**, например,  $N_2H^+$  – гидрозиний,  $NO_2^+$  – нитроилий,  $NO^+$  – нитрозилий.

4. Лиганды называются в следующей последовательности: вначале отрицательно заряженные, затем нейтральные и в конце – положительно заряженные. Число лигандов указывают с помощью числовых приставок: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона, 10 – дека, 11 – ундека, 12 – додека.

5. Если лиганд имеет сложное название, т.е. оно состоит из нескольких самостоятельных слов, например, название этилендиаммин можно разбить на три слова – этилен, ди, аммин, то в этом случае название лиганда заключают в круглые скобки, а количество указывают приставками: бис – 2, трис – 3, тетракис – 4, пентакис – 5 и т.д.

6. Если известно, через атом какого элемента сложный лиганд образует связь с комплексообразователем, то в названии лиганда указывают символ этого атома. Например, тиоцианато-*N* или тиоцианато-*S*.

7. Название мостиковых комплексных соединений, в состав которых входят как минимум два комплексообразователя, соединенных между собой лигандами-«мостиками», включает символ –  $\mu$  (мю) – перед названием этих лигандов.

8. Если в многоядерном комплексе имеется непосредственная связь между комплексообразователями, то в конце названия в круглых скобках записывается ( $\mathcal{E} - \mathcal{E}$ ), где  $\mathcal{E}$  – комплексообразователи.

9. Название комплексной частицы (все, что заключено в квадратные скобки) записывается слитно (одним словом).

10. Полное название комплексного соединения в соответствии с правилами ИЮПАК записывается следующим образом: вначале называют катион, а затем анион. Однако допускается вариант, когда вначале называется анион, а затем катион.

Рассмотрим примеры названий катионных, анионных и нейтральных комплексов.

#### ***Катионные комплексы:***

$[Co(H_2O)_3(NH_3)_2(NO_2)]Br_2$  – нитродиамиинтриаквакобальта(III) бромид,  
 $[Cr(-SCN)_2(H_2O)_2(SO_2)_2]Cl$  – бис(тиоцианато-*S*)диаквади(диоксид серы) хрома(III) хлорид,

$[Ru(H_2O)(NH_3)_4(HSO_3)]Br$  – (гидросульфито)тетраамминакварутения(II) бромид,

$[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$  – катион гидроксопентаакваалюминия(III),

$[Ru(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$  – пентааммин(дiazот)рутения(II) хлорид,

$[(NH_3)_5CrOHCr(NH_3)_4OH]Br_4$  – ( $\mu$  – гидроксо)-

гидроксотетраамминхрома(III) – пентаамминхрома (III) бромид,

$[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(H_2O)_4](SO_4)_2$  – ди( $\mu$  – гидроксо)-бис{тетраакважелеза (III)} сульфат. В данном случае приставка бис свидетельствует о том, что  $Fe(H_2O)_4$  повторяется дважды.

#### **Анионные комплексы:**

$K_2[Ni(CN)_4]$  – калия тетрацианоникколат(II)

$K_3[Ni(NO)_2(S_2O_3)_2]$  – калия бис(тиосульфато)динитрозилникколат(I),

$(NH_4)_2[Pt(S_5)_3]$  – аммония трис{пентасульфидо(2-)}платинат(IV),

$Na_2[Hg(-SCN)_4]$  – натрия тетракис(тиоцианато-S)меркурат(II),

$K_4[(C_2O_4)_2Co(OH)_2Co(C_2O_4)_2]$  – калия ди( $\mu$  – гидроксо)-бис-{диоксалато-кобальтат(III)},

$K_4[Fe_4(AsO_4)_3(OH)_4]$  – калия тетрагидроксотриарсенатотетраферрат(III),

$Na_3[Ru_2(H_2O)_2Cl_8N]$  – натрия нитридооктахлородиаквадирутенат(IV),

$K_8[(CN)_4Co-Co(CN)_4]$  – калия бис{тетрацианокобальтат(O)}(Co-Co),

$K_3[Cl_3\overline{WCl_3}WCl_3]$  – калия три( $\mu$  – хлоро)-бис{трихлоровольфрамат(III)}(W-W),

$[Al(OH)_4]^-$  – тетрагидроксоалюминат(III) ион.

#### **Соединения с комплексными катионом и анионом:**

$[Mn(CO)_6] \left[ [AlCl_4]^{III} \right]$  – гексакарбонилмарганца(I) тетрахлороалюминат (III),

$[Cr(NH_3)_6] \left[ [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^{III} \right]_3$  – гексаамминхрома(III) тетранитродиа-

минкобальтат(III).

#### **Нейтральные комплексы:**

$[Ru(H_2O)(NH_3)_4SO_3]$  – сульфитотетраамминакварутений,

$[Cr(NH_3)_3(-SCN)_3]$  – трис(тиоцианато-S)триамминхром,



$[(NO)_2CoCl_2Co(NO)_2]$  – ди( $\mu$  – хлоро)-бис(динитрозилкобальт),  
 $[(CO)_3\overline{Co(CO)_2Co(CO)_3}]$  – ди( $\mu$  – карбонил)-бис(трикарбонилкобальт)-(Co – Co).

Комплексные соединения очень разнообразны по строению и свойствам, поэтому не найден единый признак, по которому можно произвести их полную классификацию.

В настоящее время наиболее удачным считается разделение комплексных соединений на классы по виду лиганда:

### **1. Комплексы, содержащие молекулярные монодентатные лиганды**

1.1. *Аквакомплексы*, или гидраты (лиганды – молекулы воды). Например,  $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ,  $[Cu(H_2O)_4]SO_4$  и др. Аквакомплексы образуют только катионы металлов со степенью окисления +2 и выше, причем способность к образованию аквакомплексов у металлов уменьшается в группах периодической системы сверху вниз.

1.2. *Аммиакаты* (лиганды – молекулы аммиака). Например,  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ,  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  и др. Аммиакаты образуют преимущественно d-элементы. Устойчивость аммиакатов увеличивается с увеличением степени окисления комплексообразователя и уменьшения размеров его атома.

1.3. *Карбонилы* металлов (лиганды – молекулы CO). Например,  $[Fe(CO)_5]$ ,  $[Re_2(CO)_{10}]$  и др. В карбонилах степень окисления металла равна нулю, а образование связей происходит за счет перекрывания гибридных орбиталей центрального атома с  $\sigma^*$ -МО молекулы CO. Одновременно заполненные электронами d-орбитали центрального атома перекрываются с вакантными  $\pi^*$ -МО молекулы CO.

1.4. *Полигалогениды* (лиганды – молекулы галогенов). Например,  $K[I(I_2)]$ ,  $K[I(Cl_2)]$  и др.

### **2. Комплексы, содержащие ионные лиганды**

2.1. *Ацидокомплексы* (лиганды – кислотные остатки кислородсодержащих или бескислотных кислот). Например,  $Na[AlBr_4]$ ,  $Na_3[Fe(C_2O_4)_3]$  и др. Многие ацидокомплексы придают растворам характерную окраску и поэтому могут служить для открытия тех или иных ионов металлов в растворах.

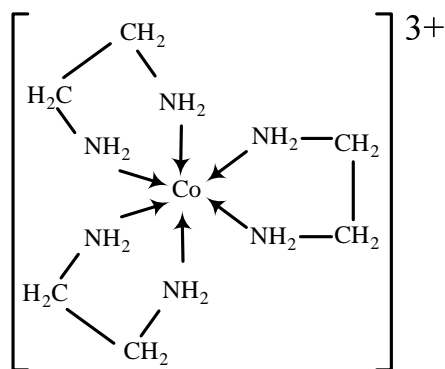
2.2. *Гидроксиокомплексы* (лиганды – гидроксидные группы). Например,  $Na_3[Co(OH)_6]$ ,  $K[Al(OH)_4]$  и др. Комплексообразователями в гидроксиокомплексах являются металлы, склонные к проявлению амфотерных свойств: Me(II) – Be, Zn, Cd, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Cu; Me(III) – Al, Cr, Ga, Sc,

*Bi, Fe*; Me(IV) – *Sn, Pb, Pt, Ti, Zr*; Me(V) – *Sb, As, V*. Гидрохсокомплексы в водных растворах неустойчивы из-за обмена гидроксидных ионов на молекулы воды. В разбавленных растворах это приводит к их полимеризации с образованием многоядерных комплексов. С течением времени многоядерные гидрокомплексы изменяют свой состав, происходит так называемое старение осадков.

2.3. *Гидридные* комплексы (лиганды – гидрид-ионы). Например,  $Na[BH_4]$ ,  $Li[AlH_4]$  и др. Комплексообразователями у гидридных комплексов являются в основном элементы IIIA группы.

### 3. Комплексы, содержащие полидентатные лиганды (хелатные комплексные соединения).

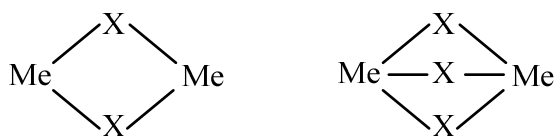
Например



Такие соединения еще называют циклическими комплексными соединениями, т.к. полидентатные лиганды заключают комплексообразователь в замкнутые циклы (один или несколько). Обычно встречаются четырех-, пяти- и шестичленные циклы. Наибольшей устойчивостью обладают пяти- и шестичленные циклические комплексы. Хелатные комплексы отличаются повышенной устойчивостью.

### 4. Многоядерные комплексы с лигандами, содержащими несколько неподеленных электронных пар

Например

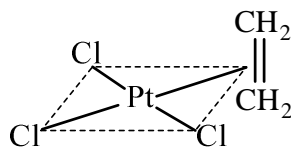


где Me – комплексообразователь,  $X = OH^-, O^{2-}, CO, S^{2-}, Cl^-$ .

Образование многоядерных комплексов происходит потому, что лиганды, связанные с одним комплексообразователем, сохраняют способность к дальнейшему взаимодействию, если у них имеется еще по одной электронной паре. Большинство изученных многоядерных комплексов с мостиковыми лигандами являются двух- и трехядерными.

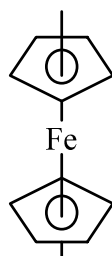
## 5. Комплексы с ненасыщенными молекулами ( $\pi$ -комплексы)

Например



Координационную связь в металл-олефиновых соединениях можно представить в виде донорно-акцепторной, причем в роли донора выступает  $\pi$ -связь между атомами углерода. В результате два  $\pi$ -электрона образуют связь в пространстве между тремя атомами ( $C - Pt - C$ ), которая таким образом является трехцентрковой.

Представление о многоцентрковой связи позволяет объяснить строение «сэндвич»-соединений, примером которых может служить ферроцен

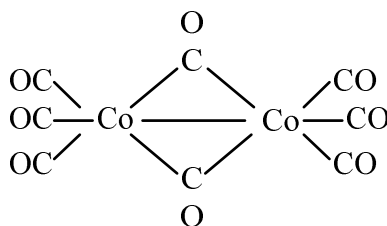


Образование соединений типа ферроцена обусловлено способностью лигандов  $C_5H_5$  или  $C_6H_6$  к  $\pi$ -дативному и  $\pi$ -донорно-акцепторному взаимодействию с атомом (ионом) d-элемента.

Многоядерные комплексы, в которых комплексообразователи непосредственно связаны между собой, получили название *кластеры*. Связи металл – металл образуются в тех случаях, если металл обладает ярко выраженной способностью к образованию ковалентной связи. Как правило, это переходные металлы с большим количеством d-электронов, а также металлы с электронной оболочкой типа  $18+n$  (*Sb*, *Pb* и др.). Например,  $K_2[Cl_4Re - ReCl_4]$ ,  $[(CO)_5Re - Mn(CO)_5]$  и др.

Связь металл – металл может быть как единственной, так и осуществляться наряду с мостиковыми связями типа  $Me - L - Me$ , где *L* – лиганд.

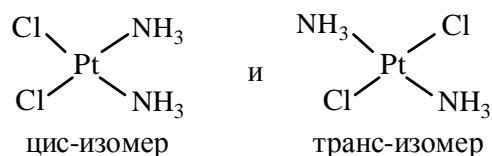
Например



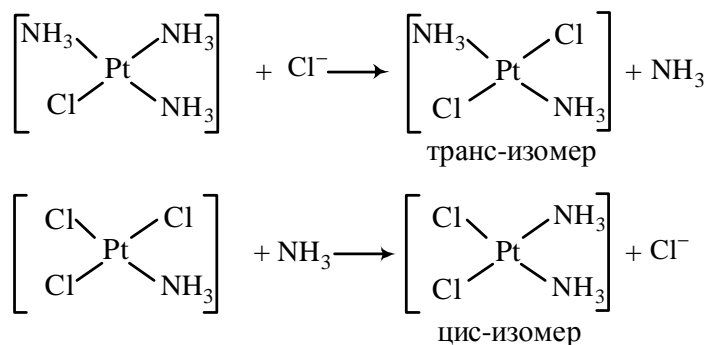
Для комплексных соединений характерно явление **изомерии**, т.е. способность образовывать одинаковые по составу и молекулярной массе, но различающиеся по строению и расположению атомов в пространстве, а следовательно, и по свойствам соединения. Это является одной из причин их многообразия.

Различают геометрическую, координационную, ионизационную и другие виды изомерии.

**Геометрическая изомерия** вызвана различным размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, форму плоского квадрата или квадратной пирамиды, если в комплексе содержится менее двух одинаковых лигандов. При расположении двух одинаковых лигандов по одну сторону от комплексообразователя получается *цис-изомер*, а по разные стороны – *транс-изомер*. Например



По способности ускорять процесс замещения транс-положения лиганды располагаются в ряд:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO} > \text{NO}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$  (правило Черняева). Применение правила Черняева позволяет целенаправленно получать цис- или транс-изомеры. Например



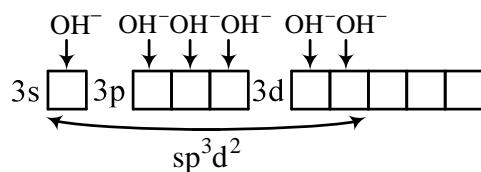
**Координационная изомерия** обнаруживается у комплексов, состоящих из двух сфер с различными комплексообразователями или комплексообразователями, находящимися в различных степенях окисления. Этот вид изомерии вызван различным распределением лигандов между сферами. Например,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

Существование **ионизационной изомерии** связано с различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами комплекса без изменения его состава и молекулярной массы. Например, ионизационными изомерами являются комплексы  $[Cr(NH_3)_5Cl]SO_4$  и  $[Cr(NH_3)_5SO_4]Cl$ ;  $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl_2$  и  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ .

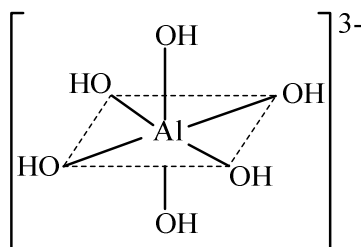
Природу координационной связи в комплексных соединениях в настоящее время можно описать с помощью **метода валентных связей**, **теории кристаллического поля** и **метода молекулярных орбиталей**.

**Метод валентных связей** предполагает донорно-акцепторный механизм образования связи между комплексообразователем и лигандами. При этом предполагается, что перед гибридизацией у комплексообразователя изменяется энергия отдельных атомных орбиталей, вакантные орбитали приобретают большую энергию, а энергия заселенных орбиталей понижается и они в гибридизации не участвуют. Гибридные вакантные орбитали располагаются вокруг комплексообразователя таким образом, чтобы занявшие их электронные пары лигандов были удалены друг от друга максимально. Количество гибридных вакантных орбиталей соответствует координационному числу комплексообразователя. Каждому типу гибридизации отвечает своя геометрическая форма комплекса (см. табл. 4.3).

Метод валентных связей наиболее достоверно позволяет предсказать геометрическое строение комплексов, образованных комплексообразователем, у которого незавершенными являются только внешние  $ns$ -,  $np$ -,  $nd$ -,  $nf$ -орбитали. К ним относятся  $s$ - и  $p$ -элементы, а также  $d$ -элементы IIВ группы ( $Zn, Cd, Hg$ ) в степени окисления (+2) и IB группы ( $Cu, Ag, Au$ ) в степени окисления (+1). Например, в комплексном анионе  $[Al(OH)_6]^{3-}$  комплексообразователь  $Al^{3+}$  предоставляет для образования шести связей с ионами  $OH^-$  шесть гибридных орбиталей ( $sp^3d^2$ -гибридизация)



В результате образуется ион  $[Al(OH)_6]^{3-}$ , имеющий форму октаэдра



Метод валентных связей является наглядным, но он не позволяет дать качественную и количественную характеристику оптических, магнитных и других свойств комплексов. Наиболее эффективны в этом отношении теория кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей.

В отличие от метода валентных связей, который не учитывает влияния поля, создаваемого лигандами, на d-орбитали комплексообразователя и предполагает наличие только ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами, **теория кристаллического поля (ТКП)** рассматривает комплексное соединение как электростатическое образование, в котором вокруг комплексообразователя располагаются лиганды (ионы или нейтральные молекулы). Лиганды создают электростатическое поле, под действием которого изменяется электронная структура комплексообразователя.

В изолированном атоме (или ионе) комплексообразователя все пять d-орбиталей имеют одинаковую энергию (*пятикратно вырожденные*). В электростатическом поле лигандов это вырождение исчезает и d-орбитали приобретают различное значение энергии, т.е. идет расщепление d-подуровня на два с большей и меньшей энергией. Те d-орбитали, которые расположены по направлению к лигандам (они к ним ближе и будут сильнее испытывать воздействие их поля), приобретают более высокую энергию в сравнении с орбиталями, направленными между лигандами (они дальше от них и будут меньше испытывать воздействие их поля). Степень расщепления характеризуется параметром расщепления  $\Delta$ .

Характер расщепления d-подуровней зависит от расположения лигандов вокруг комплексообразователя. Октаэдрическое окружение создает октаэдрическое поле, тетраэдрическое окружение создает тетраэдрическое поле и т.д. Наиболее часто встречаются комплексы, в которых расщепление d-подуровней происходит в октаэдрическом или тетраэдрическом поле лигандов (рис. 6.1).

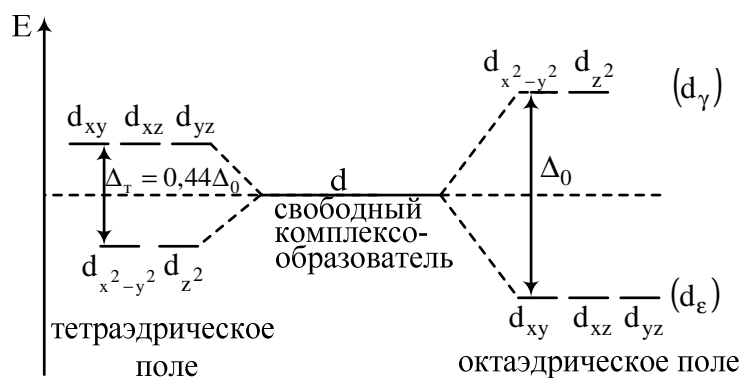


Рис. 6.1. Расщепление d-подуровня в электростатическом поле лигандов ( $\Delta_T$  и  $\Delta_0$  – параметры расщепления в тетраэдрическом и октаэдрическом поле)

Для удобства орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  обозначают как  $d_\gamma$ -орбитали, а  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  – как  $d_\epsilon$ -орбитали. Разность  $\Delta$  между энергиями  $d_\gamma$ - и  $d_\epsilon$ -подуровней называют параметром расщепления. Значение этого параметра определяется как природой лигандов, так и природой комплексообразователя.

Чем сильнее поле лигандов, тем больше расщепление d-подуровня. По силе создаваемого поля лиганды располагаются в ряд:  $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < C_2O_4^{2-} < NCS^- < NH_3 < NO_2^- < CN^- \approx CO$ , который называется *спектрохимическим*.

Лиганды, расположенные в левой части ряда, создают более слабое поле (с малым значением  $\Delta$ ), а лиганды правой части – более сильное поле (с большим значением  $\Delta$ ). Однако необходимо помнить, что степень расщепления зависит не только от природы лиганда, но и от природы комплексообразователя. Например, в комплексе  $[MnF_6]^{2-}$  лиганды  $F^-$  создают слабое поле, а в комплексе  $[NiF_6]^{2-}$  – сильное. Поэтому для установления силы поля лигандов в конкретном комплексе необходимо проводить квантово-механические расчеты или экспериментально определять  $\Delta$ . Таким образом, граница между лигандами с сильным и слабым полем для каждого комплексообразователя своя и зависит от степени его окисления.

Порядок заполнения  $d_\gamma$ - и  $d_\epsilon$ -орбиталей комплексообразователя, находящегося в сильном и слабом полях лигандов, различен. На рисунке 6.2 показан порядок заполнения  $d_\gamma$ - и  $d_\epsilon$ -орбиталей в слабом и сильном *октаэдрическом поле*. Как видно из рисунка, в слабом поле энергетическое различие  $d_\gamma$ - и  $d_\epsilon$ -орбиталей невелико, и поэтому электроны вначале заполняют по одному все пять орбиталей и только после этого – по второму. В сильном поле  $d_\gamma$ -орбитали заполняются только после полного заполнения  $d_\epsilon$ -орбиталей.

При этом необходимо отметить важную особенность заполнения  $d_\gamma$ -орбиталей в сильном октаэдрическом поле. Она состоит в том, что восьмой электрон под влиянием сильного поля лигандов оказывается спаренным с седьмым электроном на одной из  $d_\gamma$ -орбиталей, вместо того чтобы занять вторую свободную  $d_\gamma$ -орбиталь, как того требует правило Хунда (рис. 6.2, б).

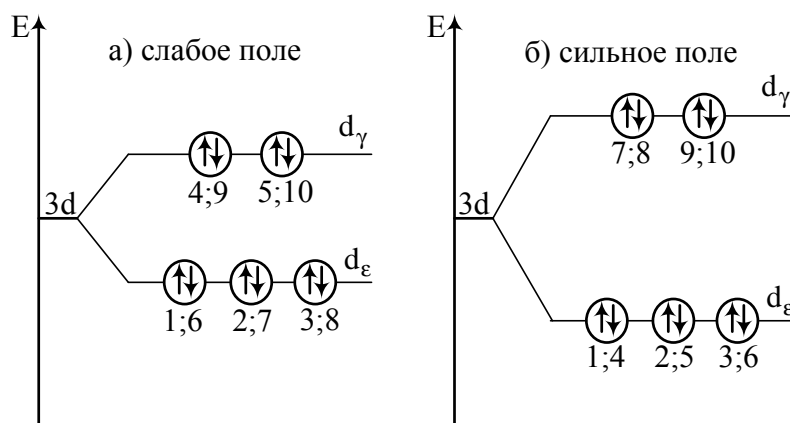


Рис. 6.2. Энергетическая диаграмма распределения d-электронов комплексообразователя (3d-элемента) в слабом и сильном октаэдрическом поле лигандов. Номер соответствует последовательности заполнения орбиталей электронами

В тетраэдрическом поле лигандов расщепление  $(n - 1)d$ -подуровня комплексообразователя происходит в обратном порядке по отношению к октаэдрическому полю (см. рис. 6.1). Так как четыре лиганда создают поле слабее, чем шесть, параметр расщепления  $\Delta_m$  тетраэдрического поля всегда меньше, чем октаэдрического ( $\Delta_m = 0,44 \cdot \Delta_0$ ).

Для 3d-элементов с незаполненными 3d-орбиталями образование тетраэдрических комплексов происходит *только в слабом поле* лигандов (в сильном поле формируются плоскоквадратные комплексы). При конфигурации  $3d^{10}$  всегда образуются тетраэдрические комплексы.

Для объяснения строения комплексов d-элементов с незавершенным внутренним  $(n - 1)d$ -подуровнем удобно использовать метод валентных связей, дополненный *теорией кристаллического поля*. При этом учитываются только  $\sigma$ -связи, т.к. они определяют геометрическую форму комплекса. В образовании  $\sigma$ -связей между комплексообразователем и лигандами принимают участие в октаэдрическом комплексе  $(n - 1)d_\gamma$ -орбитали комплексообразователя, а в тетраэдрическом –  $(n - 1)d_\epsilon$ -орбитали, т.к. они энергетически близки к  $ns$ -,  $np$ - и  $nd$ -орбиталям и могут с ними гибридизоваться.

В зависимости от числа 3d-электронов осуществляются различные типы тетраэдрической гибридизации (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Типы гибридизации орбиталей комплексообразователя с конфигурацией  $3d^{0-10}$  в тетраэдрическом поле

Количество электронов на $(n - 1)d$ -орбиталях	0 – 2	3	4 – 10
Тип гибридизации	$d^3s$	$d^2sp$	$sp^3$



В октаэдрическом поле возможен значительно более широкий спектр электронных конфигураций с участием  $(n - 1)d_{\gamma}$ -,  $ns$ -,  $np$ -,  $nd$ -орбиталей комплексообразователя. Тип гибридизации зависит от силы поля и количества электронов на  $(n - 1)d$ -орбиталях комплексообразователя (табл. 6.2). При этом необходимо учитывать, что для 4d- и 5d-элементов параметр расщепления  $\Delta_0$  так велик, что все лиганды можно считать создающими сильное поле.

Таблица 6.2

Типы гибридизации орбиталей комплексообразователя с конфигурацией  $3d^{4-8}$  в октаэдрическом поле

Число $3d$ -электронов	Поле	Тип гибридизации	Комплексообразователь
4	Слабое	$dsp^3d$	$Cr^{2+}, Mn^{3+}$
	Сильное	$d^2sp^3$	$Cr^{2+}, Mn^{3+}$
5	Слабое	$sp^3d^2$	$Mn^{2+}, Fe^{3+}$
	Сильное	$d^2sp^3$	$V^0, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+}$
6	Слабое	$sp^3d^2$	$Fe^{2+}, Co^{3+}$
	Сильное	$d^2sp^3$	$Cr^0, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{4+}$
7	Слабое	$sp^3d^2$	$Co^{2+}, Fe^+$
	Сильное	$dsp^3d$	$Co^{2+}, Ni^{3+}$
8	Слабое	$sp^3d^2$	$Ni^{2+}$
	Сильное	$dsp^3d$	$Ni^{2+}$

Для объяснения наблюдаемых отклонений некоторых комплексов от правильной октаэдрической или тетраэдрической конфигурации используется теорема Яна – Теллера: *если основное состояние нелинейной молекулы является вырожденным, то возникает самопроизвольное возмущение, приводящее к минимально возможному вырождению*. Понижение степени вырождения, т.е. частичное снятие энергетического вырождения называют *эффектом Яна – Теллера*. В химии комплексов переходных металлов эффект Яна – Теллера является существенным лишь в случае неодинаковой занятости электронами  $d_{\gamma}$ -орбиталей в октаэдрическом поле. Неодинаковость заполнения  $d_{\epsilon}$ -орбиталей приводит к незначительным искажениям комплекса, поэтому его учитывают только в случае плоскоквадратного поля (рис. 6.3).

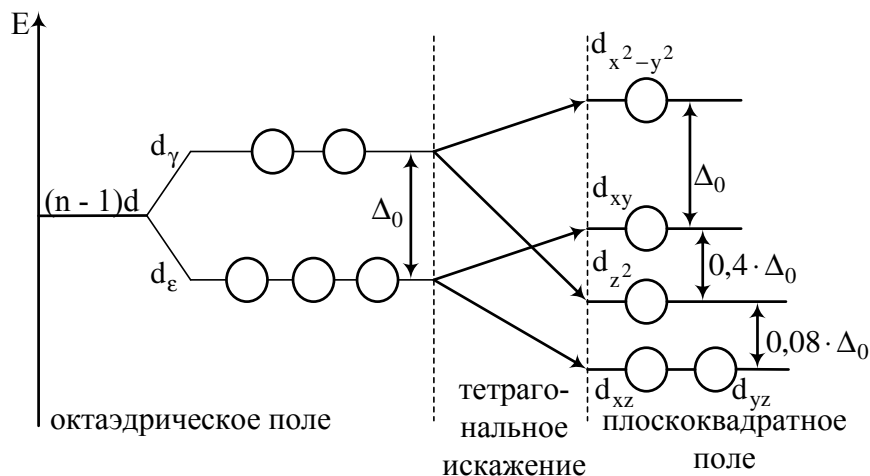


Рис. 6.3. Энергетическая диаграмма расщепления  $d_{\gamma}$ - и  $d_{\epsilon}$ -подуровней комплексобразователя в случае тетрагонального искажения октаэдрического поля (по стрелкам) с возникновением плоскоквдратного поля

Как видно из рисунка, у пяти  $(n - 1)d$ -орбиталей в плоскоквдратном поле только  $d_{x^2-y^2}$  орбиталь может участвовать в  $dsp^2$ -гибридизации, т.к. она наиболее близка энергетически к  $ns$ - и  $np$ -орбиталям.

Предполагается также, что даже в сильном поле подуровни  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  достаточно близки энергетически и на каждом из них размещается по одному электрону до того как произойдет спаривание.

В слабом октаэдрическом поле лигандов эффект Яна – Теллера проявляется для комплексобразователя с конфигурацией  $d_{\epsilon}^3 d_{\gamma}^1$ , а в сильном октаэдрическом поле лигандов – для комплексобразователя с конфигурациями  $d_{\epsilon}^6 d_{\gamma}^1$  и  $d_{\epsilon}^6 d_{\gamma}^2$  (рис. 6.4).

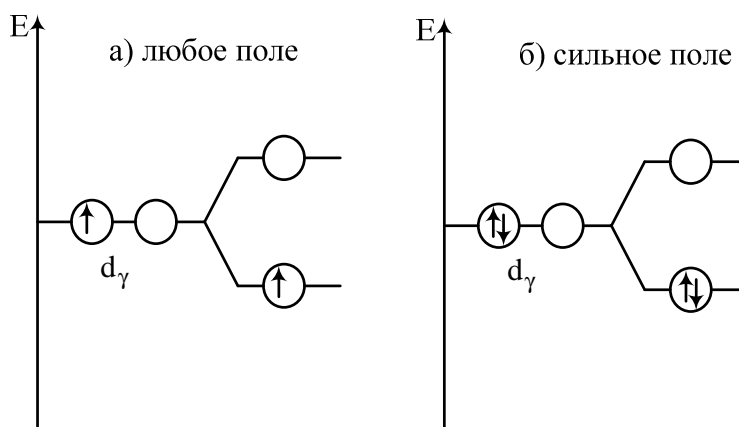


Рис. 6.4. Снятие энергетического вырождения  $d_{\gamma}$ -подуровня в октаэдрическом поле

Оставшаяся свободной  $d_\gamma$ -орбиталь участвует в  $dsp^3d$ -гибридизации.

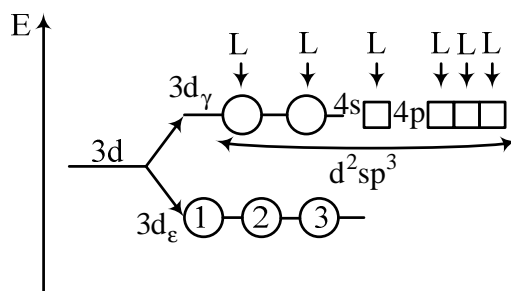
В геометрическом смысле эффект Яна – Теллера приводит к тетрагональному искажению октаэдрической формы комплексов  $[ML_6]$ , где  $L$  – лиганд, а  $M$  – комплексообразователь с  $dsp^3d$ -гибридизацией орбиталей. При сильном искажении октаэдрический комплекс  $[ML_6]$  превращается в плоскоквадратный комплекс  $[ML_4]$  с  $dsp^2$ -гибридизацией орбиталей комплексообразователя.

Совместное применение представлений о гибридизации незаполненных атомных орбиталей комплексообразователя и расщеплении его  $d$ -подуровня позволяет наглядно иллюстрировать характер распределения электронов на  $(n-1)d$ -орбиталях комплексообразователя и конфигурацию  $\sigma$ -связей, обуславливающую геометрическую форму комплекса. Для этого строят энергетическую диаграмму комплекса  $[ML_x]$  с учетом расщепления  $d$ -подуровня и гибридизации свободных орбиталей комплексообразователя (количество свободных орбиталей, участвующих в гибридизации равно координационному числу  $x$  комплексообразователя). Рассмотрим примеры построения энергетических диаграмм для различных комплексов  $d$ -элементов четвертого периода. **Внимание!** Так как рассматриваются не конкретные комплексные соединения, а наиболее типичные энергетические диаграммы, то вместо электронов на  $d_\gamma$ - и  $d_\epsilon$ -орбиталях будут указываться цифры, определяющие порядок заполнения этих орбиталей, т.е. номера электронов, а в качестве примеров будут рассмотрены  $3d_\gamma$ - и  $3d_\epsilon$ -орбитали.

### 1. Октаэдрическое поле (комплексы типа $[ML_6]$ , где $M$ – комплексообразователь, $L$ – лиганды).

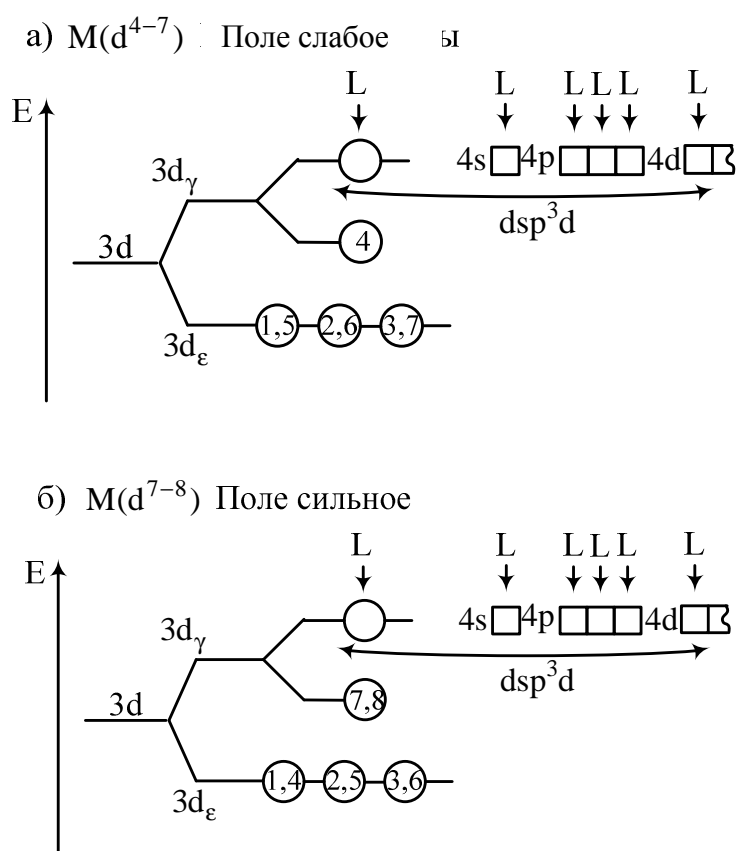
1.1. Число  $d$ -электронов у комплексообразователя равно  $0 \div 3$ , что соответствует условному обозначению  $M(d^{0-3})$ .

В этом случае вне зависимости от силы поля лигандов энергетическая диаграмма будет иметь следующий вид:



1.2. Число  $d$ -электронов у комплексообразователя равно  $4 \div 8$ , что соответствует условному обозначению  $M(d^{4-8})$ .

В этом случае вид энергетической диаграммы будет зависеть от силы поля лигандов, т.к. электроны появляются на  $3d_\gamma$ -подуровне комплексообразователя в слабом поле, начиная с конфигурации  $3d_\epsilon^3 3d_\gamma^1$ , а в сильном поле, начиная с конфигурации  $3d_\epsilon^6 3d_\gamma^1$  (см. рис. 6.2). Кроме того при появлении электронов на  $3d_\gamma$ -подуровне необходимо учитывать эффект Яна – Теллера (см. рис. 6.3, 6.4):

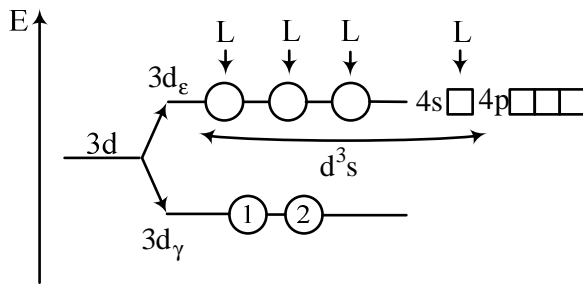


## 2. Тетраэдрическое поле (комплексы типа $[ML_4]$ )

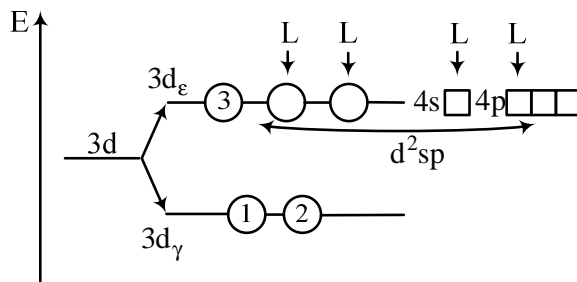
Для  $3d$ -элементов с незаполненным  $3d$ -подуровнем образование тетраэдрических комплексов происходит только в *слабом поле* лигандов, т.к. в сильном поле образуются плоскоквадратные комплексы из-за тетрагонального искажения.

При конфигурации  $3d^{10}$  всегда образуются тетраэдрические комплексы, потому что все  $d$ -орбитали заполнены одинаково и проявление эффекта Яна – Теллера невозможно.

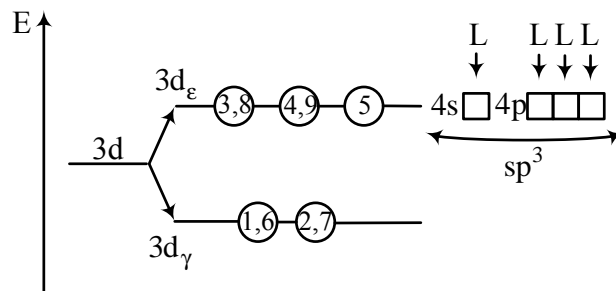
а)  $M(d^{0-2})$  Поле слабое



б)  $M(d^3)$  Поле слабое

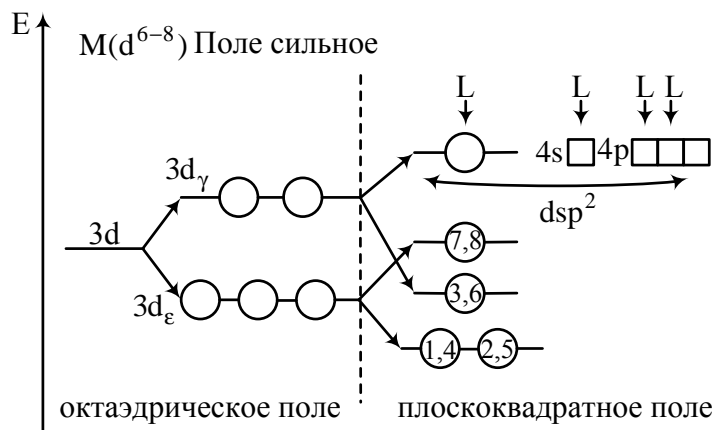


в)  $M(d^{4-9})$  Поле слабое



### 3. Плоскоквадратное поле (комплексы типа $[ML_4]$ )

При построении энергетических диаграмм для плоскоквадратных комплексов необходимо учитывать тетрагональное искажение в сильном поле, приводящее к плоскоквадратному полю (см. рис. 6.3):



По числу непарных электронов на  $(n-1)d$ -орбиталях комплексообразователя комплексы делят условно на *низкоспиновые* и *высокоспиновые*. Низкоспиновые содержат 0 – 2 непарных электрона, а высокоспиновые – 3 – 5 электронов. Наличие или отсутствие непарных электронов в соединении определяет его магнитные свойства. Если все электроны спарены, то соединение обладает диамагнитными свойствами (выталкивается из внешнего магнитного поля) и, наоборот, присутствие непарных электронов определяет парамагнитные свойства соединения (втягивается во внешнее магнитное поле).

Теория кристаллического поля позволила объяснить магнитные свойства комплексных соединений и их окраску. Диамагнитными являются комплексы, у которых комплексообразователь имеет конфигурацию  $3d^0$  или  $3d^{10}$  (все электроны спарены), а парамагнитными – с конфигурациями от  $3d^1$  до  $3d^9$  (1 ÷ 5 непарных электронов).

Окраску комплексного соединения можно предсказать, основываясь на величине параметра расщепления  $\Delta$ , с помощью формулы

$$\lambda = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\Delta}, \quad (6.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны, нм;  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с;  $N_A$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка.

Например, параметр расщепления  $\Delta$  для иона  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  равен 167,2 кДж/моль, тогда

$$\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{167,2 \cdot 10^3} = 710 \text{ нм}$$

Отсюда следует, что окраска раствора будет сине-зеленой, т.к.  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  поглощает свет в красной части спектра.

Наиболее общий подход при описании строения и свойств комплексных соединений дает метод молекулярных орбиталей, который рассматривает комплексообразователь и лиганды как единое целое. Метод объединяет идеи теории валентных связей и теории кристаллического поля. Эту взаимосвязь продемонстрируем на примере октаэдрического комплекса  $d$ -элемента без учета возможного образования  $\pi$ -связей (рис. 6.5).

В образовании молекулярных орбиталей участвуют  $ns$ -,  $np$ -,  $(n-1)d$ -орбитали комплексообразователя. В результате образуются молекулярные орбитали: связывающие –  $\sigma_s, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \sigma_{z^2}, \sigma_{x^2-y^2}$ , разрыхляющие –  $\sigma_s^*, \sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*, \sigma_{z^2}^*, \sigma_{x^2-y^2}^*$  и несвязывающие –  $\pi_{xy}^0, \pi_{xz}^0, \pi_{yz}^0$ . Для

краткости  $\sigma_{z^2}^*$  и  $\sigma_{x^2-y^2}^*$  обозначают  $\sigma_d^*$ , а  $\pi_{xy}^0, \pi_{xz}^0, \pi_{yz}^0$  –  $\pi_d^0$ . Появление трех несвязывающих орбиталей  $\pi_d^0$  обусловлено тем, что  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -орбитали комплексообразователя направлены по биссектрисам углов октаэдра и с орбиталями лигандов не могут образовывать  $\sigma$ -связи.

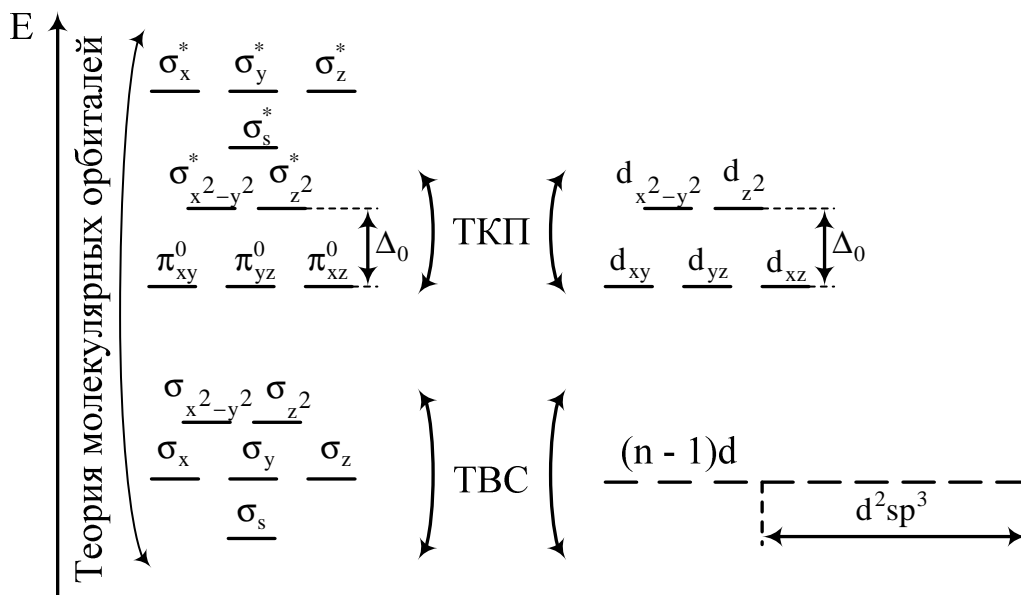


Рис. 6.5. Сопоставление теорий молекулярных орбиталей, валентных связей (ТВС) и кристаллического поля (ТКП) для октаэдрического комплекса d-элемента

Как видно из рисунка, в энергетической диаграмме молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса (без  $\pi$ -связей) шести связывающим молекулярным орбиталям соответствуют в рамках теории валентных связей шесть гибридных орбиталей ( $d^2sp^3$ -гибридизация), а орбиталям  $\sigma_d^*$  и  $\pi_d^0$  в теории кристаллического поля соответствуют орбитали  $d_\gamma$  и  $d_\epsilon$ .

Геометрическая форма комплексов существенным образом зависит от характера распределения электронов по молекулярным орбиталям и величины  $\Delta$ . При этом чем симметричнее распределение электронной плотности, тем устойчивее комплекс. Например, октаэдрические комплексы наиболее характерны для комплексообразователей с конфигурацией  $d^3, d^5, d^8$ , а при больших значениях  $\Delta$  – с конфигурацией  $d^6$ . При других электронных конфигурациях наблюдается искажение октаэдрической структуры. При большом значении  $\Delta$  из-за сильного искажения октаэдрические комплексы не характерны для комплексообразователей с конфигурацией  $d^4, d^7, d^8, d^9$ . В этом случае для них более характерны плоскоквадратные структуры.

## Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Дайте определение комплексообразователя, лигандов, комплексов.
2. Какая связь называется координационной?
3. На примере комплекса укажите внутреннюю и внешнюю сферы.
4. Какие комплексы относятся к катионным, анионным и нейтральным?
5. Что показывает координационное число и как его величина соотносится с зарядом комплексообразователя?
6. О чем свидетельствует дентатность лигандов?
7. Перечислите основные положения теории Вернера.
8. Как составляется название комплекса катионного типа?
9. Как составляется название комплекса анионного типа?
10. Как составляется название нейтрального комплекса?
11. Как отмечаются в названии комплекса лиганды, имеющие сложное название?
12. Как указывается способ координации сложных лигандов в комплексе?
13. Как составляется название кластерных комплексов?
14. Приведите примеры комплексных соединений различного вида и назовите их.
15. Составьте название следующих комплексов:  
 $[Ni(CO)_4]$ ,  $[Sn(H_2O)_2Cl_2]$ ,  $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $K[Co(NH_3)_2(C_2O_4)(NO_2)_2]$ ,  
 $[Cu^{+2}(NH_3)_4] [PtCl_4]$ ,  $[Pt(NH_3)_4(I)Br]CO_3$ ,  $Na_3[Fe(NH_3)(CN)_5]$ ,  
 $[Ir(H_2O)_3(-SO_3)_3]^{3-}$ ,  $[Co(-ONO)_6]^{3-}$ ,  $Ba[Cr(NH_3)_2(-NCS)_4]_2$ ,  
 $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$ ,  $[Br_2AlBr_2AlBr_2]$ ,  $K_2[Cl_4Re-ReCl_4]$ .
16. Как комплексные соединения классифицируются по виду лигандов?
17. Приведите примеры аквакомплексов, аммиакатов, карбониллов, полигалогенидов. Что объединяет их? Какие особенности характерны для них?
18. Приведите примеры комплексов, содержащих ионные лиганды – ацидокомплексы, гидроксокомплексы, гидридные комплексы. Какие особенности характерны для них?
19. Приведите примеры комплексов с полидентатными лигандами. Как они еще называются? В чем их особенность?
20. В каком случае образуются многоядерные комплексы?
21. Приведите примеры  $\pi$ -комплексов. Как они образуются?
22. Какие комплексы называются кластерными? В чем их особенность?
23. Какие типы изомерии комплексных соединений вы знаете?



24. Что является причиной геометрической изомерии? Приведите примеры.

25. Как, используя правило Черняева, можно получить цис- и транс-изомеры?

26. Когда возникает координационная и ионизационная изомерия? Приведите примеры.

27. Как описывает строение комплексов метод валентных связей? Приведите пример. Какие недостатки у этого метода?

28. В чем смысл теории кристаллического поля? Что происходит в поле лигандов? Что показывает параметр расщепления?

29. Чем отличается характер расщепления d-подуровня комплексообразователя в октаэдрическом и тетраэдрическом полях? От чего зависит степень расщепления?

30. О чем свидетельствует спектрохимический ряд лигандов?

31. Покажите порядок заполнения  $d_{\gamma}$ - и  $d_{\epsilon}$ -орбиталей в слабом и сильном октаэдрическом поле.

32. Какую информацию дает совместное использование метода ВС и ТКП при описании строения комплекса?

33. Как влияет количество электронов на 3d-орбиталях комплексообразователя на тип гибридизации?

34. В каком случае образуются тетраэдрические комплексы?

35. В чем причина отклонения от правильной октаэдрической конфигурации некоторых комплексов?

36. Нарисуйте энергетическую диаграмму расщепления  $d_{\gamma}$ - и  $d_{\epsilon}$ -подуровней в случае тетрагонального искажения октаэдрического поля. Какие комплексы при этом получаются?

37. Как происходит заполнение электронами d-подуровня в плоскокватратном поле?

38. В каких случаях проявляется эффект Яна – Теллера в октаэдрическом поле лигандов? Как влияет на его проявление электронная конфигурация комплексообразователя?

39. Приведите энергетические диаграммы для комплексов типа  $[ML_6]$  с числом d-электронов  $0 \div 3$ .

40. Приведите энергетические диаграммы для комплексов типа  $[ML_6]$  с числом d-электронов  $4 \div 8$ . Каков порядок заполнения  $(n - 1)d$ -орбиталей в каждом случае?

41. Приведите энергетические диаграммы для комплексов типа  $[ML_4]$  (поле тетраэдрическое) с числом d-электронов  $0 \div 9$ . В чем отличие этих диаграмм? Каков порядок заполнения электронами d-орбиталей?

42. Приведите энергетическую диаграмму для плоскоквадратных комплексов с числом d-электронов  $6 \div 8$ , укажите порядок заполнения электронами d-орбиталей.

43. В чем отличие низкоспиновых и высокоспиновых комплексов?

44. На основании чего можно предсказать магнитные свойства комплексов? В каких случаях образуются парамагнитные или диамагнитные комплексы?

45. Как можно объяснить природу окраски комплексных соединений?

46. Как описывает октаэдрический комплекс метод молекулярных орбиталей? Какие молекулярные орбитали образуются в таком комплексе?

47. Покажите взаимосвязь методов ВС, МО и ТКП на примере октаэдрического комплекса.

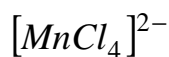
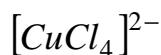
48. От чего зависит геометрическая форма комплексов?

49. Составьте энергетическую диаграмму образования связей, определите тип гибридизации комплексов 3d-элементов, укажите число непарных d-электронов и магнитные свойства:

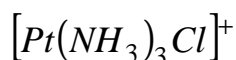
1) октаэдрическое поле лигандов

Слабое	Сильное
$[CrF_6]^{3-}$	$[Cr(CN)_6]^{3-}$
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$
$[MnCl_6]^{4-}$	$[V(CO)_6]$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$[NiF_6]^{2-}$

2) тетраэдрическое поле лигандов



3) плоскоквадратное поле

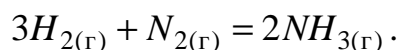


## ТЕМА 7 ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

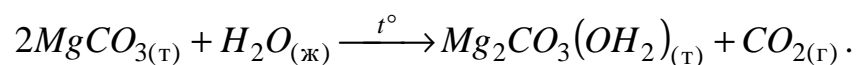
Признаки, свидетельствующие о протекании химических процессов, многообразны и проявляются в виде различных эффектов, среди которых наиболее важны энергетические: выделение или поглощение теплоты, света, совершение электрической или механической работы. Энергетические эффекты в виде теплоты или работы легко измеряются и позволяют количественно установить возможность протекания той или иной реакции, охарактеризовать реакционную способность, термическую устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.

Изучением энергетических эффектов химических реакций и других физико-химических процессов занимается химическая термодинамика, которая является составной частью более общей науки о температуре, теплоте и работе – термодинамики. В термодинамике объекты изучения выделяются из окружающей среды и такая совокупность тел, выделенная из пространства, образует *систему*. В химической термодинамике под системой понимают произвольно выбранную область пространства, содержащую одно или несколько веществ. Между составными частями системы возможно химическое взаимодействие или перераспределение массы и (или) энергии. Каждая часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела и обладающая во всех своих точках одинаковыми физическими и химическими свойствами, называется *фазой*. По числу фаз системы делят на *гомогенные* и *гетерогенные*.

*Гомогенные системы* включают только одну фазу. В таких системах все вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии, как правило, либо в газообразном, либо жидком. Например, гомогенной будет система, в которой протекает реакция



*Гетерогенные системы* многофазны. В них могут содержаться вещества или одно вещество в различных агрегатных состояниях, что обуславливает появление фаз. Примером может служить система, в которой протекает реакция



Наличие твердой (т), жидкой (ж) и газообразной (г) фаз делает эту систему гетерогенной.

В зависимости от характера взаимодействия различных систем с окружающей средой их подразделяют на *открытые, закрытые и изолированные* системы.

*Открытой* называется система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.

*Закрытая система* может обмениваться с окружающей средой только энергией, а *изолированная* не обменивается ни энергией, ни веществом с окружающей средой.

Например, открытая пробирка с водой относится к открытой системе, т.к. вода постепенно испаряется и при этом происходит теплообмен с окружающей средой. Если пробирку плотно закрыть пробкой, то обмен веществом прекратится и масса пробирки останется постоянной, а энергия будет изменяться в зависимости от изменения температуры окружающей среды. Если же пробирку изготовить из идеального теплоизоляционного материала, то такая пробирка с водой, закрытая пробкой, будет представлять собой изолированную систему. Однако необходимо отметить, что понятие *изолированная система* является идеальным (абстрактным), т.к. на практике не существует материала, который абсолютно не проводит бы теплоту.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется *состоянием системы*. В качестве параметров, определяющих состояние системы, обычно выбирают такие ее свойства, которые легко измеряются экспериментальным путем, например, давление ( $p$ ), объем ( $V$ ), температура ( $T$ ), концентрация ( $C_i$ ) компонентов.

Полная энергия системы равна сумме кинетической энергии движения системы как целого объекта, потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле, и *внутренней энергии*.

Если химическая реакция протекает только в гравитационном поле Земли (другие поля отсутствуют), то изменением кинетической и потенциальной энергии можно пренебречь из-за ничтожно малого воздействия и поэтому полная энергия системы будет определяться лишь изменением внутренней энергии.

Внутренняя энергия  $U$  включает кинетическую энергию движения частиц, потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия, химическую энергию связи, энергию взаимодействия нуклонов в ядре. Абсолютные значения внутренней энергии неизвестны, поэтому при переходе

системы из состояния 1 в состояние 2 мы можем судить только о суммарном изменении внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (7.1)$$

где  $U_1$  и  $U_2$  – значения внутренних энергий в состояниях 1 и 2 соответственно.

Участвуя в каких-либо процессах, система может производить работу  $W$  (или над нею может совершаться работа) и совершать теплообмен с окружающей средой (выделять или поглощать теплоту  $Q$ ). Из закона сохранения энергии следует, что

$$\Delta U = Q - W, \quad (7.2)$$

где  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $Q$  – теплота,  $W$  – суммарная работа.

Формула (7.2) является математической формой **первого закона термодинамики**: изменение внутренней энергии закрытой системы определяется количеством переданной теплоты и совершенной работы.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  не зависит от способа и пути перехода системы из исходного состояния в конечное, т.е.  $U$  является функцией состояния системы. Теплота  $Q$  и работа  $W$  возникают только в процессе перехода системы из данного состояния в другое и поэтому не являются функциями состояния и зависят от пути и условий перехода.

Если из всех видов работ выделить работу против внешнего давления  $p \cdot \Delta V$ , то формула (7.2) примет вид

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V - W', \quad (7.3)$$

где  $W'$  – сумма всех остальных видов работ.

В большинстве химических процессов единственной работой является работа против внешнего давления, т.е.  $W' = 0$  и тогда

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V, \quad (7.4)$$

Почти все процессы протекают или при постоянном объеме (в закрытом сосуде), или при постоянном давлении (в открытом сосуде).

Из уравнения (7.4) следует, что при поддержании в системе постоянного объема ( $\Delta V = 0$ )

$$Q_V = \Delta U. \quad (7.5)$$

Такой процесс называется *изохорным*. В этом случае тепловой эффект реакции полностью определяется только изменением внутренней энергии системы.

Если процесс протекает при постоянном давлении, он называется *изобарным*. Как следует из формулы (7.4), тепловой эффект реакции при  $p = \text{const}$  равен

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

и тогда для перехода системы из начального (1) в конечное (2) состояние можно записать

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) \quad (7.6)$$

Сумма  $U + p \cdot V$  называется энтальпией и обозначается буквой  $H$ , т.е.

$$H \equiv U + p \cdot V. \quad (7.7)$$

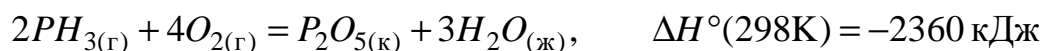
Поэтому выражение (7.6) можно привести к виду

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (7.8)$$

Таким образом, тепловой эффект реакции, проведенной при постоянном давлении, есть изменение энтальпии.

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, получили название *экзотермические*, а при поглощении – *эндотермические*. Тепловой эффект относят либо ко всей реакции (единица – кДж), либо к 1 моль одного из реагентов или продуктов (единица – кДж/моль).

В химической термодинамике тепловой эффект указывают в уравнении химической реакции. Но так как он зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от их агрегатного состояния, в уравнении с помощью символов (г), (ж), (т) или (к) указывают газообразное, жидкое и твердое (кристаллическое) состояние. Такая запись называется *термохимическим уравнением*. Например,



Поскольку значение  $\Delta H$  зависит от условий ( $p$ ,  $T$ ), систему приводят к **стандартному состоянию**. Таким стандартным состоянием является обязательное равенство температур исходных веществ и продуктов реакции и поддержания постоянного давления каждого газообразного участка реакции, равного 101,325 кПа (1 атм) или внешнего атмосферного давления в 1 атм, если все участники реакции находятся в твердом или жидком состоянии. Стандартное состояние отражается индексом «°» справа вверху после буквенного обозначения термодинамической характеристики. Например, в случае энтальпии запись будет следующей:

$$\Delta H^\circ(T)$$

Если процесс проводят при  $p = 101,325$  кПа и  $T = 298$  К, то такие условия называют **стандартными условиями**. В этом случае стандартная энтальпия обозначается  $\Delta H^\circ(298 \text{ К})$ .

Для того чтобы отразить принадлежность теплового эффекта к конкретному процессу, используются буквенные индексы после знака  $\Delta$ :  $r$  – реакция,  $f$  – образование вещества,  $b$  – сгорание вещества,  $m$  – плавление вещества,  $s$  – сублимация вещества,  $h$  – гидратация ионов,  $v$  – испарение вещества. Например,  $\Delta_r H^\circ(T)$  – тепловой эффект реакции в стандартном состоянии при температуре  $T$ ;  $\Delta_f H_{298}^\circ(B)$  – стандартная энтальпия (теплота) образования вещества  $B$  при 298 К,  $\Delta_b H_{298}^\circ(B)$  – стандартная энтальпия (теплота) сгорания вещества  $B$  при 298 К.

Под стандартной *энтальпией (теплотой) образования* понимают то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля вещества из простых веществ, взятых в термодинамически устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях – обычно при 298 К и стандартном давлении (101,325 кПа). Из приведенного определения следует, что стандартная энтальпия (теплота) образования наиболее стабильной модификации простого вещества равна нулю.

Под стандартной *энтальпией (теплотой) сгорания* понимают то количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества до высшего оксида, если исходные вещества и продукты сгорания находятся в стандартном состоянии.

Изучая различные химические реакции, русский ученый Гесс в 1836 г. экспериментально установил закон, согласно которому ***тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только видом и состоянием начальных веществ и продуктов реакции.***

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, которые широко используются при вычислениях тепловых эффектов реакций:

- 1) с термохимическими уравнениями можно производить любые алгебраические операции (сложение, вычитание, умножение, деление);
- 2) тепловой эффект обратной реакции численно равен тепловому эффекту прямой реакции с противоположным знаком, т.е.

$$\Delta_r H_{\text{прямой реакции}}^\circ = -\Delta_r H_{\text{обратной реакции}}^\circ ;$$

3) тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных энтальпий (теплот) образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий (теплот) образования исходных веществ, т.е.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{j=1}^k \nu_j \cdot \Delta_f H_j^\circ - \sum_{i=1}^a \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ, \quad (7.9)$$

где  $\nu$  – стехиометрические коэффициенты;  $i$  и  $j$  – индексы, соответствующие исходным веществам и продуктам соответственно;  $\Delta_f H^\circ$  – стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ;  $a$  и  $k$  – количество исходных веществ и продуктов соответственно;

4) тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных энтальпий (теплот) сгорания исходных веществ и суммой стандартных энтальпий (теплот) сгорания продуктов реакции, т.е.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^a \nu_i \cdot \Delta_b H_i^\circ - \sum_{j=1}^k \nu_j \cdot \Delta_b H_j^\circ, \quad (7.10)$$

где  $\Delta_b H^\circ$  – стандартные теплоты сгорания.

При реализации химических процессов важное значение имеют не только сведения о тепловых эффектах, но и информация о возможности протекания реакции в тех или иных условиях.

Для оценки принципиальной осуществимости конкретной химической реакции необходимы специальные количественные критерии, т.к. на основании первого закона термодинамики нельзя сделать каких-либо выводов о направлении процесса и состоянии равновесия.

В качестве такого критерия Клаузиусом была предложена функция, названная им *энтропией*  $S$ . При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 происходит изменение энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}, \quad (7.11)$$

где  $Q$  – энергия, которой система в форме теплоты обменивается с внешней средой при температуре  $T$  источника теплоты (системы или внешней среды). Когда наступает тепловое равновесие, значение  $T$  будет равным у системы и внешней среды.

Все процессы, встречающиеся в природе, можно разделить на *самопроизвольные* и *несамопроизвольные*. Самопроизвольные процессы не требуют затраты энергии извне, а для протекания несамопроизвольных процессов, наоборот, необходимо поступление энергии извне.



В системах самопроизвольно могут протекать только такие реакции и физические процессы, которые приводят их в наиболее вероятное состояние.

Больцман связал энтропию с термодинамической вероятностью уравнением, получившим его имя

$$S = k \cdot \ln \omega, \quad (7.12)$$

где  $\omega$  – термодинамическая вероятность – число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы. Макросостояние системы характеризуется такими параметрами, как давление, температура, объем, концентрация, а микросостояние – мгновенными характеристиками каждой частицы вещества (ее координатами, массой, скоростью движения и т.д.). Каждому макросостоянию системы отвечает колоссальное число различных микросостояний.

Таким образом, энтропия – это мера термодинамической вероятности состояния веществ и систем.

Уравнение (7.12) является математическим выражением **второго закона термодинамики**: *любая изолированная система, представленная самой себе, изменяется в направлении состояния, обладающего максимальной вероятностью.*

Процессы, протекающие в системах, могут быть *термодинамически обратимыми* и *необратимыми*. Термодинамически обратимый процесс может в любое время пойти в обратном направлении при бесконечно малом внешнем воздействии, повторяя те же изменения состояния веществ, что и в прямом направлении, не изменяя в итоге внутренней энергии системы. В результате термодинамически обратимого процесса наступает **термодинамическое равновесие**, при котором состояние системы остается неизменным во времени в отсутствии внешних воздействий. Следовательно, термодинамически обратимые процессы в своем развитии не протекают до конца (останавливаются в положении равновесия), а термодинамически необратимые – протекают до конца, исчерпав все свои возможности.

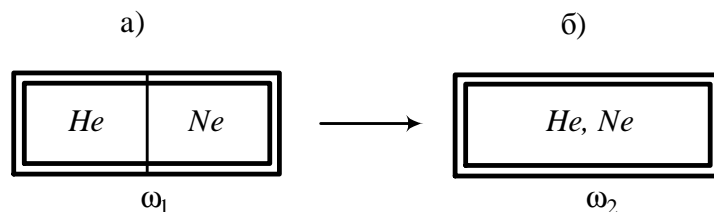
При переходе изолированной системы из состояния 1, характеризующегося вероятностью  $\omega_1$ , в состояние 2, характеризующееся вероятностью  $\omega_2$ , изменение энтропии равно

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln \omega_2 - k \cdot \ln \omega_1 = k \cdot \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (7.13)$$

В случае термодинамически обратимого процесса  $\omega_1 = \omega_2$ , т.е. состояние 1 и 2 равновероятны, поэтому  $\Delta S = 0$ , что соответствует установлению **термодинамического равновесия** в изолированной системе.

С помощью простого умозрительного эксперимента покажем, что любой термодинамически необратимый самопроизвольный процесс в изолированной системе всегда связан с возрастанием энтропии.

Пусть два благородных газа *He* и *Ne* занимают две отдельные камеры в изолированной системе



Такому положению (а) после удаления перегородки соответствует термодинамическая вероятность  $\omega_1$ . Однако в отсутствие перегородки, разделяющей камеры, газы обязательно перемешаются (б) и система перейдет в новое состояние с термодинамической вероятностью  $\omega_2$ . Этот термодинамически необратимый переход произойдет самопроизвольно с увеличением степени беспорядка в системе. Так как второе состояние более вероятно ( $\omega_2 > \omega_1$ ), смешение двух газов без изменения энергии системы может быть связано только с увеличением энтропии

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln \omega_2 - k \cdot \ln \omega_1 = k \cdot \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} > 0$$

Таким образом, при термодинамически обратимом процессе ( $\omega_2 = \omega_1$ ) в изолированной системе устанавливается равновесие и  $\Delta S = 0$ , а при термодинамически необратимом процессе ( $\omega_2 > \omega_1$ ) в изолированной системе происходит возрастание энтропии ( $\Delta S > 0$ ) и такой процесс идет самопроизвольно.

Энтропия возрастает во всех процессах, сопровождающихся усилением *беспорядочного движения частиц* вещества: при нагревании, диссоциации, дроблении, увеличении объема, плавлении, испарении, сублимации, растворении и т.д.

В отличие от энтальпии и внутренней энергии абсолютное значение энтропии можно определить для всех веществ, так как для энтропии существует нулевая точка отсчета: энтропия вещества при  $T = 0$  К равна нулю. В абсолютном кристалле при  $T = 0$  К устанавливается абсолютный порядок в расположении частиц и поэтому  $\omega = 1$ , а значит  $S = k \cdot \ln \omega = 0$ . По мере увеличения температуры возрастает тепловое движение частиц в кристалле, а, следовательно, увеличивается беспорядок, а вместе с ним и энтропия.

Стандартная энтропия вещества обозначается символом  $S^\circ(T)$ , а при температуре 298 К –  $S^\circ(298 \text{ К})$ .

Изменение стандартной энтропии в химической реакции  $\Delta_r S^\circ(298 \text{ К})$  определяется, как и изменение энтальпии, разностью суммарной энтропии продуктов реакции и суммарной энтропии исходных веществ

$$\Delta_r S^\circ(298 \text{ К}) = \sum_{j=1}^k \nu_j \cdot S_j^\circ(298 \text{ К}) - \sum_{i=1}^a \nu_i \cdot S_i^\circ(298 \text{ К}) \quad (7.14)$$

На практике изолированные системы встречаются редко, а большинство химических реакций проводят в закрытых системах, где их самопроизвольное течение может идти как с увеличением, так и с уменьшением энтропии при выполнении условия

$$T \cdot \Delta S \geq Q. \quad (7.15)$$

В закрытых системах при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$   $Q_p = \Delta H$ , и тогда неравенство (7.15) примет вид

$$T \cdot \Delta S \geq \Delta H \quad (7.16)$$

или

$$\Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0. \quad (7.17)$$

Используя начальные и конечные значения энтальпий и энтропий, получим

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \leq 0 \quad (7.18)$$

Выражение  $H - TS$  обозначают буквой  $G$ , т.е.

$$G \equiv H - TS.$$

Функция состояния  $G$  называется *энергией Гиббса*. Ее изменение равно  $G_2 - G_1 = \Delta G$  или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7.19)$$

Таким образом, согласно (7.17) и (7.19) в закрытых системах при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  для самопроизвольных необратимых процессов

$$\Delta G \leq 0. \quad (7.20)$$

Если же система пришла к термодинамическому равновесию с внешней средой, то  $\Delta G = 0$ .

Характер изменения энергии Гиббса в процессе протекания обратимой (1) и необратимой (2) химической реакции показан на рис. 7.1.

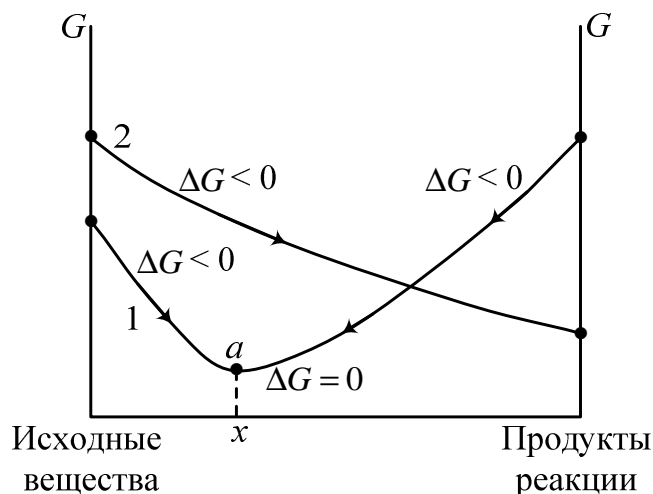


Рис. 7.1. Изменение энергии Гиббса в закрытой системе при  $p = const$  и  $T = const$  в обратимой (1) и необратимой (2) химической реакции;  $x$  – равновесный состав смеси исходных веществ и продуктов реакции

Из рисунка видно, что необратимая реакция идет с постоянным уменьшением энергии Гиббса и любая точка кривой (2) отвечает неравновесному состоянию системы. Минимум на кривой (1) соответствует состоянию равновесия. К этому состоянию процесс идет самопроизвольно как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов. В точке  $a$  реакция закончилась и система пришла к термодинамическому равновесию с окружающей средой.

Любая попытка увести систему от состояния равновесия потребует дополнительных затрат энергии извне.

В стандартном состоянии энергия Гиббса обозначается  $\Delta G^\circ(T)$ , а при  $T = 298 \text{ K}$  обозначается  $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$ .

Для того чтобы отразить принадлежность энтропии и энергии Гиббса к конкретному процессу так же, как и для энтальпии используются буквенные индексы после знака  $\Delta$ , а именно –  $r, f, b, s, v, h, m$ .

Изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, каждое из которых находится в термодинамически устойчивом состоянии, называется **энергией Гиббса образования вещества**. Стандартное значение энергии Гиббса образования веществ при 298 K обозначается  $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$  или  $\Delta_f G_{298}^\circ$ . Для термодинамически устойчивых простых веществ  $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = 0$ .

Для любой реакции  $\Delta_r G_{298}^\circ$  можно определить путем вычитания суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ из суммы стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции

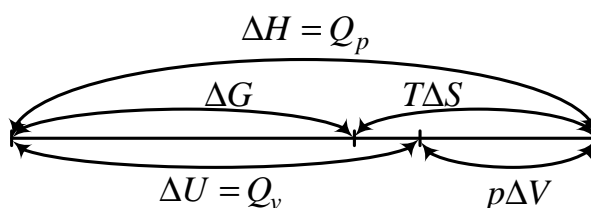
$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \sum_{j=1}^k \nu_j \cdot G_j^\circ(298 \text{ K}) - \sum_{i=1}^a \nu_i \cdot G_i^\circ(298 \text{ K}). \quad (7.21)$$

Если в справочных таблицах отсутствует значение  $\Delta_f G^\circ(T)$  какого-либо вещества, то его можно определить по уравнению

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) - T\Delta_f S^\circ(298 \text{ K}). \quad (7.22)$$

Из уравнения  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ , объединяющего первый и второй законы термодинамики, следует, что при осуществлении химических реакций действуют две противоположно направленные тенденции. С одной стороны, это стремление системы перейти в состояние с наименьшей внутренней энергией с выделением ее части в виде теплоты или работы, а с другой, – приобрести наиболее вероятное состояние с максимально возможным беспорядком, т.е. с максимумом энтропии. Значение  $\Delta H$  отражает склонность всех частиц, участвующих в реакции, к образованию наиболее упорядоченных, прочных, компактных объектов (молекул, кристаллов, ассоциатов и т.д.), а  $\Delta S$ , наоборот, – их стремление к наиболее беспорядочному расположению, к дезорганизации. Повышение температуры способствует беспорядку.

Взаимосвязь между  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $T\Delta S$  и  $p\Delta V$  для химических реакций, протекающих в закрытой системе, может быть представлена на схеме



Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры выражается уравнением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , которое в первом приближении можно считать уравнением прямой линии при условии незначительного влияния температуры на значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , а также неизменности агрегатного состояния веществ. Наклон этой прямой зависит от знака и значения  $\Delta S$ , т.к.

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{d(\Delta H - T\Delta S)}{dT} = -\Delta S = \text{tg}\alpha \quad (7.23)$$

На рис. 7.2 показаны различные случаи зависимости  $\Delta G$  от  $T$  с учетом знаков  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

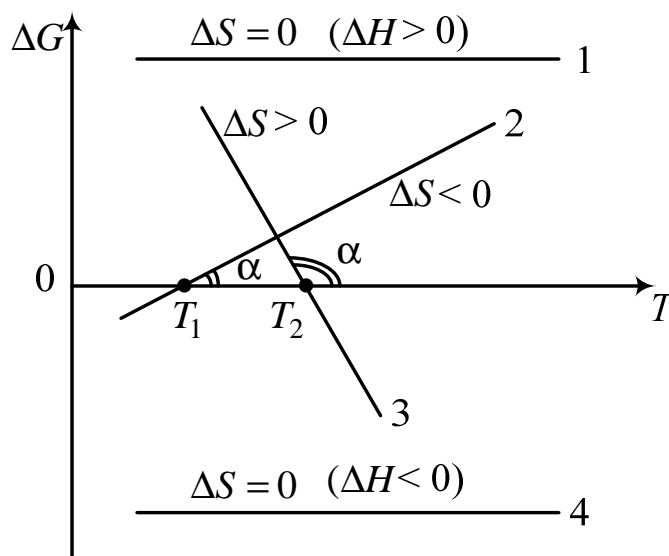


Рис. 7.2. Температурная зависимость энергии Гиббса для различных реакций

Как видно из рисунка, при  $\Delta S = 0$  знак  $\Delta G$  не изменится с изменением температуры как при протекании эндотермической (1), так и при экзотермической (4) реакции. Если  $\Delta S \neq 0$ , возможно изменение знака  $\Delta G$  с изменением температуры (прямые 2 и 3), а значит и изменение направления химической реакции. Чем больше  $|\Delta S|$ , тем сильнее проявляется зависимость  $\Delta G$  от температуры.

Температуры  $T_1$  и  $T_2$ , при которых  $\Delta G = 0$ , соответствуют состоянию равновесия. Называются они температурами равновероятности процесса ( $T_{равн.}$ ) и рассчитываются по формуле

$$T_{равн.} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}}, \quad (7.24)$$

т.к.  $\Delta H^{\circ}(T) \approx \Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S(T) \approx \Delta S_{298}^{\circ}$ .

Самопроизвольно реакции будут протекать при  $T < T_1$  (прямая 2 на рис. 7.2), если  $\Delta H < 0$  и  $|\Delta H| > T\Delta S$ , и при  $T > T_2$  (прямая 3 на рис. 7.2), если  $\Delta H < 0$  или  $\Delta H > 0$  при  $\Delta H < T\Delta S$ , так как в этих случаях  $\Delta G < 0$ .

## Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Что понимают в химической термодинамике под системой?
2. Дайте определение фазы.
3. Чем отличаются гомогенные и гетерогенные системы?
4. Какие системы называются открытыми, закрытыми и изолированными?
5. Что понимают под состоянием системы?
6. Что включает в себя внутренняя энергия?
7. Сформулируйте первый закон термодинамики. Запишите его математическое выражение.
8. Чем отличается изохорный процесс от изобарного?
9. Какие уравнения называются термохимическими?
10. Что понимают под стандартным состоянием системы?
11. Дайте определение стандартной энтальпии (теплоты) образования вещества?
12. Дайте определение стандартной энтальпии (теплоты) сгорания вещества.
13. Сформулируйте закон Гесса.
14. Какие следствия вытекают из закона Гесса?
15. Напишите формулы для расчета теплового эффекта реакции с использованием стандартных энтальпий (теплот) образования и сгорания веществ.
16. Какую функцию предложил Клаузиус для оценки возможности протекания процесса?
17. Какие процессы называются самопроизвольными и несамопроизвольными?
18. Напишите формулу Больцмана.
19. Что понимают под термодинамической вероятностью?
20. Чем отличается микросостояние от макросостояния?
21. Сформулируйте второй закон термодинамики.
22. Какие процессы называются термодинамически обратимыми и необратимыми?
23. Что понимают под термодинамическим равновесием?
24. Как изменяется энтропия в термодинамически обратимых и необратимых процессах? С чем это связано? Докажите это.

25. Приведите формулу для расчета изменения стандартной энтропии в реакции.
26. В чем особенности протекания процессов в закрытых системах?
27. Что является критерием самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе?
28. Как изменяется энергия Гиббса в обратимой и необратимой реакции?
29. Что называется энергией Гиббса образования вещества?
30. Приведите формулу для расчета изменения энергии Гиббса в химической реакции.
31. Какие две противоположно направленные тенденции действуют при протекании химической реакции?
32. Нарисуйте схему, показывающую взаимосвязь между  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $T\Delta S$  и  $p\Delta V$ .
33. Проведите анализ характера температурной зависимости энергии Гиббса для различных реакций.



## ТЕМА 8 СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

Любая химическая реакция протекает во времени, т.е. с определенной скоростью.

Скорость реакции равна числу ее элементарных актов в единицу времени: для *гомогенных*, протекающих в пределах одной фазы, – в единице объема, для *гетерогенных*, протекающих на границе раздела двух фаз, – на единице поверхности раздела фаз.

*Элементарным химическим актом* называется единичное взаимодействие частиц (молекул, атомов, ионов, радикалов и др.), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции. Число молекул, участвующих в элементарном химическом акте, называется *молекулярностью реакции*. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Когда реакция протекает путем прямого превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, она называется *элементарной (простой)*. Такая реакция является совокупностью большого числа однотипных элементарных актов химического превращения одних веществ в другие.

На практике большинство химических реакций не являются элементарными (простыми), а включают несколько элементарных стадий химического превращения, т.е. состоят из нескольких простых. Такие реакции называются *сложными* (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Типы сложных реакций			
№ пп	Название	Схема реакции	Примеры
1	Обратимые	$A \leftrightarrow B$	$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$
2	Параллельные	$A \begin{cases} \rightarrow B \\ \rightarrow C \end{cases}$	$KClO_3 \xrightarrow{t} \begin{cases} KCl + O_2 \\ KClO_4 + KCl \end{cases}$
3	Последовательные	$A \rightarrow B \rightarrow C$	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$ $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
4	Сопряженные (протекают только совместно)	$A + B \rightarrow D$ $A + B \rightarrow E$	$6HI + 2H_2CrO_4 = 3I_2 + Cr_2O_3 + 5H_2O$ $6FeO + 2H_2CrO_4 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2H_2O$
5	Цепные (протекают по радикальному механизму)	$A_2 \xrightarrow{h\nu} 2A^\bullet$ $B_2 + A^\bullet \rightarrow AB + B^\bullet$ $A_2 + B^\bullet \rightarrow AB + A^\bullet$ и т.д.	$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$ $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^\bullet$ $H_2 + Cl^\bullet \rightarrow HCl + H^\bullet$ $Cl_2 + H^\bullet \rightarrow HCl + Cl^\bullet$ и т.д.

Так как непосредственно определить число элементарных актов, совершающихся при протекании химической реакции, невозможно, скорость реакции обычно выражают через величину, пропорциональную числу элементарных актов, – количество вещества, реагирующего или образующегося за счет реакции в единицу времени в единице объема

$$v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{V}, \quad (8.1)$$

где  $n$  – химическое количество вещества,  $\tau$  – время,  $V$  – объем.

Для гомогенных реакций в большинстве случаев

$$v = \pm \frac{dC_B}{d\tau}, \quad (8.2)$$

где  $C_B$  – молярная концентрация вещества  $B$  (исходного или продукта).

Знак перед  $\frac{dC_B}{d\tau}$  выбирается в зависимости от того, концентрация каких веществ контролируется в ходе реакции – исходных или продуктов. Так как концентрация исходного вещества уменьшается в процессе реакции, то перед  $\frac{dC_B}{d\tau}$  необходимо ставить знак минус. Концентрация продукта

реакции возрастает во времени, поэтому  $\frac{dC_B}{d\tau}$  положительно. На рис. 8.1

показан пример графического определения скорости реакции, в которой зависимость концентрации от времени выражается формулой  $C_B = C_B^\circ \cdot \exp(-k\tau)$ , где  $C_B^\circ$  – начальная концентрация вещества  $B$ ,  $k$  – константа.

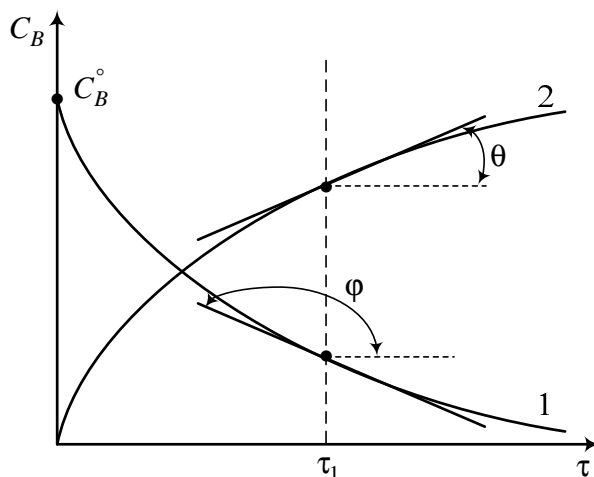


Рис. 8.1. Зависимость концентрации исходного вещества (1) и продукта реакции (2) от времени

Наклон касательной к кривой в точке  $\tau_1$  определяет собой скорость реакции в данный момент времени.

При контроле концентрации исходного вещества  $B$  скорость реакции равна

$$v = -\frac{dC_B}{d\tau} = \operatorname{tg}\varphi,$$

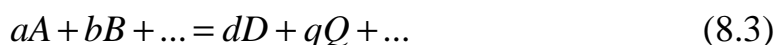
а при контроле концентрации продукта  $B$

$$v = +\frac{dC_B}{d\tau} = \operatorname{tg}\theta.$$

Скорость реакции зависит от многих факторов: природы реагентов, их состояния (агрегатного, степени дисперсности, степени диссоциации в растворе и т.п.), интенсивности перемешивания, температуры, давления, концентрации, излучения, присутствия других веществ.

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется **законом действующих масс** (Гульдберг и Вааге, 1879 г.), согласно которому *скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Для реакции



$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot \dots, \quad (8.4)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры, определяемые экспериментально;  $k$  – константа. Сумма  $(\alpha + \beta + \dots)$  соответствует *порядку реакции.*

Если реакция (8.3) одностадийна, то  $\alpha = a$ ,  $\beta = b$  и тогда

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \quad (8.5)$$

В этом случае порядок реакции равен  $(a + b + \dots)$ , т.е. сумме стехиометрических коэффициентов.

Порядок реакции совпадает с молекулярностью реакции только в элементарных реакциях.

Постоянная  $k$  в уравнениях (8.4) и (8.5) называется *константой скорости реакции.* Она *зависит* от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и *не зависит* от концентрации реагентов и времени.

Скорость химической реакции очень чувствительна к изменению температуры. Согласно **правилу Вант-Гоффа** (1884 г.) *при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость гомогенной реакции увеличивается примерно в 2 – 4 раза.*

С помощью *температурного коэффициента реакции*  $\gamma$  правило Вант-Гоффа можно представить в виде формулы

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (8.6)$$

где  $v_{T_2}$  и  $v_{T_1}$  – скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ;  $k_{T_2}$  и  $k_{T_1}$  – константы скорости при температурах  $T_2$  и  $T_1$ .

Столь значительное ускорение процесса не может объясняться только возрастанием частоты столкновений между частицами, т.к. их скорость движения при нагревании на  $10^\circ$  увеличивается всего лишь на 1 – 2 %. Поэтому факт столкновения частиц является необходимым, но не достаточным условием.

Эффективными, т.е. приводящими к образованию продуктов реакции, являются столкновения активных частиц, обладающих повышенным запасом энергии. Согласно закону распределения молекул идеального газа по энергиям Максвелла – Больцмана доля *активных молекул* с энергией  $E$  равна

$$\frac{N_E}{N} = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8.7)$$

Из уравнения (8.7) следует, что доля активных молекул, обладающих энергией  $E$ , сильно зависит от температуры. Значения  $N_E / N$  в интервале температур 300 ÷ 1500 К и энергий 5 ÷ 400 кДж приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

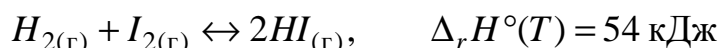
Доля активных молекул при различных температурах и энергиях

$T, \text{ К}$	$E, \text{ кДж/моль}$			
	5	50	150	400
300	0,13	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-27}$	$2 \cdot 10^{-70}$
600	0,37	$4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-34}$
1000	0,55	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-20}$
1500	0,67	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-14}$

Из таблицы видно: чем выше необходимый для реакции повышенный запас энергии частиц при данной температуре, тем меньше доля таких частиц, а значит меньше эффективных столкновений и, соответственно, меньше скорость реакции. С другой стороны, влияние повышения температуры на  $N_E / N$  резко возрастает с ростом энергии активных частиц, поэтому скорость реакций также резко возрастает.

Активные частицы, обладающие необходимым запасом энергии, при столкновении сначала образуют активированный комплекс, который через короткий промежуток времени разрушается с образованием продуктов реакции. Образование активированного комплекса энергетически более выгодно, чем предварительный полный распад молекул, вступающих в реакцию.

Для обратимых химических реакций активированный комплекс является одним и тем же для прямой и обратной реакции. Например, для обратимой реакции



таким активированным комплексом будет  $(H_2 \cdot I_2)$ , отличающийся большим запасом энергии, чем исходные реагенты  $I_2$  и  $H_2$  (рис. 8.2).

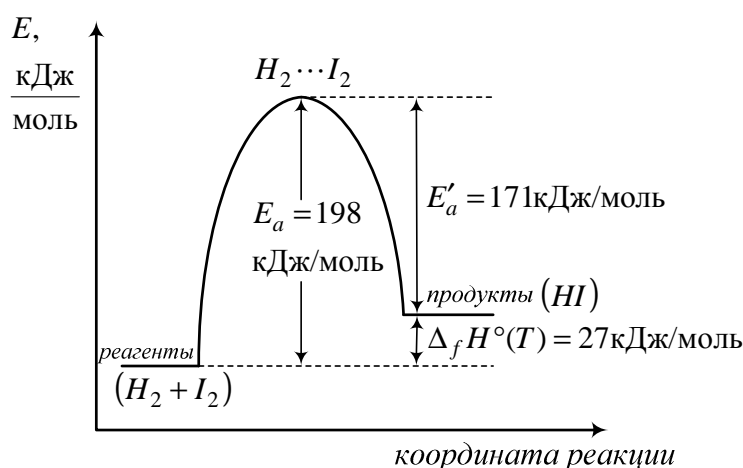


Рис. 8.2. Схема изменения энергии в ходе реакции  $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$

Энергия образования активированного комплекса называется **энергией активации** ( $E_a$ ). Эта энергия включает в себя энергию, необходимую для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками столкнувшихся молекул, и энергию, затраченную на начальное перераспределение электронной плотности в момент образования активированного комплекса. Обладая избыточным запасом энергии, активированный комплекс не может существовать долго. Начальное перераспределение электронной плотности, связанное с ослаблением связей в исходных молекулах, переходит в стадию формирования новых связей с выигрышем энергии, что приводит к образованию нового вида молекул.

Следовательно, реакция начинается тогда, когда столкнувшиеся частицы будут обладать необходимой энергией активации, сумеют преодолеть энергетический барьер, ограничивающий их химическую активность.

Разность энергий активации прямой ( $E_a$ ) и обратной ( $E'_a$ ) реакций равна изменению энтальпии, например (рис. 8.2)

$$\Delta_f H_T^\circ(HI) = E_a - E'_a = 198 - 171 = 27 \text{ кДж/моль}.$$

Величина энергии активации существенно влияет на скорость химической реакции, и это влияние определяется уравнением Аррениуса

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (8.8)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $Z$  – частотный множитель, равный числу столкновений в единице объема за единицу времени при  $C = 1 \text{ моль/дм}^3$ .

На практике расчеты, проведенные с помощью уравнения (8.8), не всегда совпадают с экспериментальными данными. Поэтому было предложено ввести в это уравнение поправочный множитель  $P$  (стерический множитель), учитывающий ориентацию молекул в пространстве в момент столкновения по отношению друг к другу

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (8.9)$$

*Стерический множитель  $P$*  зависит от структуры реагирующих частиц. Если они очень просты по строению, то  $P \approx 1$ , для сложных частиц  $P < 1$  и может достигь значений, равных  $10^{-3}$ .

Таким образом, для осуществления элементарного акта химической реакции необходимо, во-первых, чтобы реагирующие частицы столкнулись; во-вторых, в момент столкновения они должны обладать избыточным запасом энергии, который равен или превышает энергию активации; в-третьих, они должны иметь определенную ориентацию в пространстве в момент столкновения.

Так как для большинства реакций  $P$ ,  $Z$  и  $E_a$  почти не зависят от температуры, формула (8.9) может быть представлена в виде

$$\ln k = \ln(P \cdot Z) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (8.10)$$

Это позволяет графически оценить величину  $E_a$  для конкретной реакции, если построить график зависимости  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$ . Тангенс угла наклона

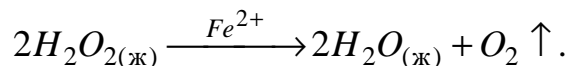
на прямой равен  $-\frac{E_a}{R}$ .

Как видно из табл. 8.2, чем выше энергия активации, тем чувствительнее реакция к изменению температуры, т.к. с увеличением температуры более резко изменяется доля активных частиц.

На скорость термодинамически возможных реакций оказывают влияние не только температура, природа и концентрация реагирующих веществ, но и присутствие некоторых веществ – *катализаторов*. Явление изменения скорости реакции в присутствии катализаторов, которые вступают в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами, но не входят в состав продуктов, называется *катализом*, а реакции в присутствии катализаторов – каталитическими. Катализ *может быть положительным* (когда скорость реакции увеличивается) и *отрицательным* (когда скорость реакции уменьшается или реакция совсем прекращается).

На практике наиболее часто используется положительный катализ, позволяющий без затрат энергии ускорять протекание химических реакций.

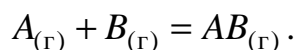
Если катализатор и реагенты находятся в одной и той же фазе, катализ называется *гомогенным*. Например, скорость разложения  $H_2O_2$  в присутствии ионов  $Fe^{2+}$  резко возрастает



При *гетерогенном* катализе каталитическая реакция протекает на границе раздела фаз. В большинстве случаев при этом используется твердый катализатор, а реагенты и продукты могут находиться в газообразном или жидком состоянии. Скорость образования продуктов при гетерогенном катализе зависит не только от скорости протекания самой реакции, но еще и от скорости подвода реагентов к поверхности катализатора и скорости отвода продуктов, т.е. от скорости диффузии. Скорость диффузии зависит от вязкости среды, перемешивания, температуры и т.д.

Влияние катализатора на скорость химической реакции связано со снижением энергии активации. Уменьшение энергии активации приводит к увеличению скорости реакции, что вытекает из формулы (8.9).

Рассмотрим механизм действия катализатора на примере медленно протекающей в газовой фазе гомогенной реакции



В присутствии газообразного катализатора  $K$  эта реакция протекает в две стадии



Изменение энергии реакционной системы в ходе бескаталитической (а) и каталитической (б) реакций схематически представлено на рис. 8.3.

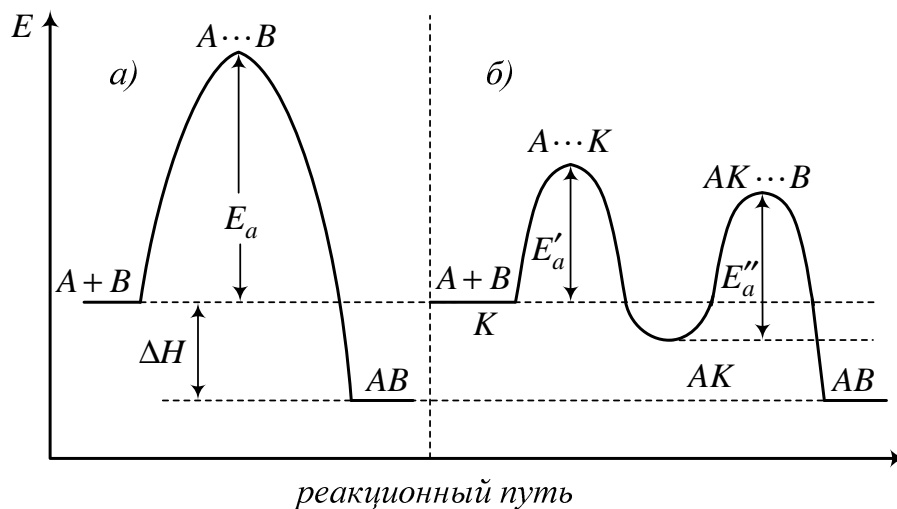


Рис. 8.3. Схема изменения энергии в ходе бескаталитической (а) и каталитической (б) реакции  $A + B = AB$

Схема показывает, что введение катализатора  $K$  в систему привело к снижению энергии активации, поэтому реакция  $A_{(г)} + B_{(г)} \xrightarrow{K} AB_{(г)}$  стала протекать с большей скоростью.

Степень снижения энергии активации зависит от природы катализатора и реагирующих веществ, условий проведения реакции. Примеры влияния катализатора на энергию активации в различных реакциях приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Энергии активации некоторых реакций

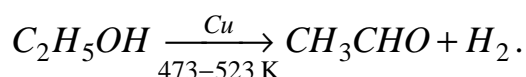
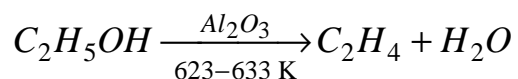
№ пп	Реакция	$E_a$ , кДж/моль		Катализатор
		без катализатора	с катализатором	
1	2	3	4	5
1	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	180	40 8	$Pt$ $Cu$ на угле
2	$2HI = H_2 + I_2$	200	60	$Pt$
3	$2S_2 + O_2 = 2SO_3$	250	60	$Pt$
4	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$	750	55 20	$I_2$ катализа

В настоящее время известно большое количество различных катализаторов.



Элементы – металлы и их соединения являются катализаторами различных химических реакций, однако связать их каталитическую активность с определенными свойствами элементов до сих пор не удалось.

Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия, которая зависит не только от природы катализатора, но и от условий его применения. Например,



Присутствие в реакционной смеси посторонних веществ оказывает различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи его ослабляют или прекращают. Вещества, добавление которых к катализатору увеличивает его активность, стойкость, избирательность, называются *активаторами (промоторами)*. Например, к железу – катализатору синтеза аммиака – добавляют активаторы  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ . Вещества, вызывающие «отравление» катализатора, т.е. снижение его каталитической активности или ее полное прекращение, называются *каталитическими ядами*. Наиболее распространенными каталитическими ядами являются  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $Se$  и др.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Дайте определение скорости реакции.
2. Что называют элементарным актом реакции?
3. Чем определяется молекулярность реакции?
4. Назовите типы сложных реакций. Покажите их схемы и приведите примеры.
5. Какая реакция называется элементарной?
6. Почему перед  $\frac{dC_B}{d\tau}$  поставлены знаки «+» и «-»?
7. Как графическим методом можно определить скорость химической реакции?
8. Сформулируйте закон действующих масс. Запишите формулу.
9. Как определяется порядок реакции?
10. От чего зависит константа скорости реакции?
11. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.

12. Почему скорость реакции сильно зависит от температуры, в то время как скорость движения молекул увеличивается незначительно?

13. Как определить долю активных молекул?

14. Как влияет увеличение температуры на долю активных молекул при различных значениях их энергии? Как это влияет на скорость реакции?

15. Какова роль активированного комплекса в ходе реакции?

16. Нарисуйте схему изменения энергии в ходе реакции  $H_2 + I_2 = 2HI$ .

17. Дайте определение энергии активации.

18. Что включает в себя энергия активации?

19. Напишите уравнение Аррениуса.

20. Что учитывает стерический множитель? От чего зависит его величина?

21. Перечислите условия совершения элементарного акта химической реакции.

22. Как можно определить энергию активации графическим методом?

23. Что влияет на скорость химической реакции?

24. Какие вещества называются катализаторами?

25. Что такое катализ? Какие типы катализа бывают?

26. Чем отличается гомогенный катализ от гетерогенного?

27. В чем состоит физический смысл действия катализатора? Покажите это на схеме изменения энергии в ходе реакции.

28. От чего зависит степень снижения энергии активации в присутствии катализатора?

29. Какие вещества называются промоторами?

30. Какие вещества называются каталитическими ядами?

## ТЕМА 9 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В ходе протекания любой *обратимой* химической реакции по истечении некоторого промежутка времени наступает *химическое равновесие*.

Химическое равновесие соответствует не изменяющемуся во времени при постоянном давлении, объеме и температуре состоянию системы, содержащей вещества, способные к химическому взаимодействию.

Различают два вида химического равновесия: истинное и метастабильное.

Для иллюстрации различия между истинным и метастабильным равновесием рассмотрим механическое равновесие на примере движения шара по склонам оврага (рис. 9.1).

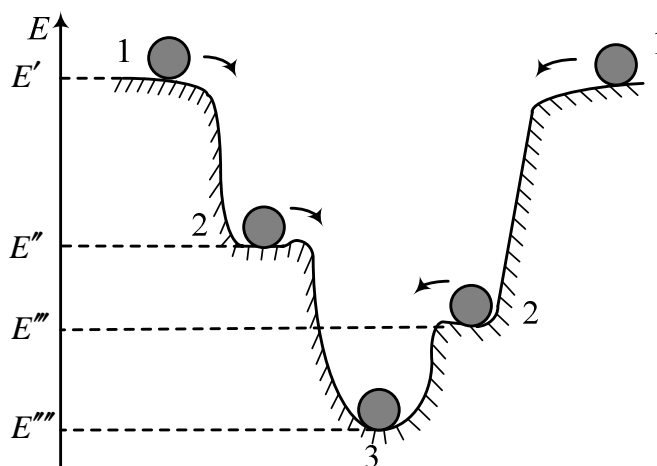


Рис. 9.1. Механическое равновесие:

1 – исходные положения шара; 2 – метастабильное равновесие;  
3 – истинное (стабильное) равновесие

Из рисунка видно: достаточно убрать выступы на склонах оврага и шар из положения 2 (метастабильное равновесие) продолжит движение ко дну оврага 3, где он окажется в состоянии истинного механического равновесия. Любая попытка изменить положение шара, находящегося на дне оврага, потребует затраты энергии, и после прекращения внешнего воздействия шар снова займет положение 3. Таким образом, движение к состоянию истинного равновесия является самопроизвольным процессом, а выход из этого состояния требует затрат энергии извне. Метастабильное равновесие отвечает неустойчивому состоянию системы. При устранении причин его появления произойдет самопроизвольный переход из метастабильного равновесия в истинное.

Истинное химическое равновесие характеризуется тремя признаками:

- 1) в системе не происходит видимых во времени изменений при отсутствии внешнего воздействия;
- 2) равновесие достигается как при прямой, так и при обратной реакции (рис. 9.2);
- 3) самое малое внешнее воздействие легко и незначительно смещает равновесие в ту или иную сторону.

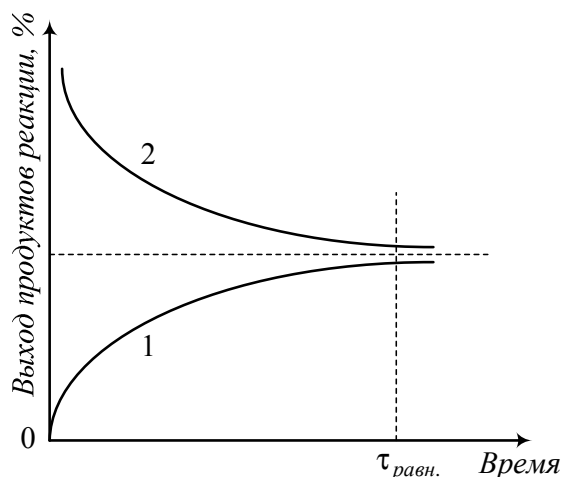
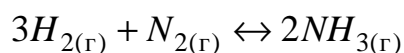


Рис. 9.2. Достижение химического равновесия при прямой 1 и обратной 2 реакциях;  $\tau_{равн.}$  – время достижения состояния равновесия

Метастабильное (кажущееся) химическое равновесие возникает в случае появления на пути реакции различных по характеру «препятствий», тормозящих взаимодействие веществ. Эти «препятствия» могут возникать уже в самом начале химической реакции. Например, азотоводородную смесь можно нагревать до высоких температур и сжимать до высоких давлений без образования аммиака. Система в этом случае находится в заторможенном химическом равновесии из-за высокой энергии активации. Если в нее ввести катализатор, произойдет химическая реакция с образованием азотоводородаммачной смеси.

Так как реакция



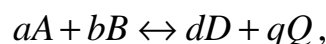
является обратимой, в системе установится истинное химическое равновесие при  $p=const, T=const$ .

Любой реальный химически обратимый процесс становится термодинамически необратимым вследствие возможности потери или получения системой энергии в момент достижения или смещения равновесия вправо или влево. Химическое равновесие можно превратить в термодинамическое, если поддерживать в системе постоянство ее внутренней энергии.

Условиями, при которых химическое равновесие совпадает с термодинамическим, являются равенства:  $\Delta G = 0$ ,  $\Delta T = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ,  $\Delta C_B = 0$ , т.е. в системе необходимо поддерживать постоянными температуру, объем и концентрацию веществ.

**Количественной характеристикой химического равновесия является его константа.**

Пусть в закрытой системе при постоянных температуре и давлении протекает обратимая гомогенная химическая реакция, которая заканчивается установлением равновесия



где  $a$ ,  $b$ ,  $d$ ,  $q$  – стехиометрические коэффициенты.

Если прямая реакция протекает со скоростью  $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$ , а обратная –  $\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot C_D^d \cdot C_Q^q$ , то в момент наступления химического равновесия эти

скорости будут равны, т.е.  $\vec{v} = \overleftarrow{v}$  или

$$\vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b = \overleftarrow{k} \cdot C_D^d \cdot C_Q^q.$$

После преобразования и замены концентраций на равновесные получим

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[D]^d \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c = f(T), \quad (9.1)$$

где  $K_c$  – константа химического равновесия;  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[D]$ ,  $[Q]$  – равновесные концентрации веществ  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $Q$ .

Выражение (9.1) представляет собой математическую форму **закона действующих масс**, открытого в 1864 г. Гульдбергом и Вааге.

Из формулы (9.1) видно, что нельзя изменить концентрацию ни одного из веществ, участвующих в реакции, чтобы это не повлекло за собой соответствующего изменения концентрации всех остальных участников обратимой химической реакции.

Для гомогенных химических равновесий, устанавливающихся в газовых смесях, константа равновесия может быть выражена как через молярные концентрации, так и через парциальные давления. В этом случае константу обозначают  $K_p$

$$K_p = \frac{(P_D)^d \cdot (P_Q)^q}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \quad (9.2)$$

Если газовая смесь по свойствам близка к идеальному газу, то для каждого газа такой смеси справедливо уравнение Менделеева – Клапейрона

$$p_i \cdot V = n_i \cdot RT \quad (9.3)$$

или

$$p_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT \quad (9.4)$$

Заменив в формуле (9.4)  $\frac{n_i}{V}$  равновесной концентрацией и подставив значения парциальных давлений газов  $A$ ,  $B$ ,  $D$ ,  $Q$  в выражение (9.2), получим для реакции  $aA_{(г)} + bB_{(г)} \leftrightarrow dD_{(г)} + qQ_{(г)}$

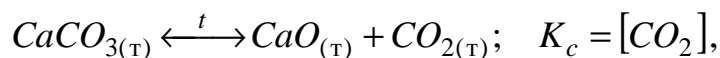
$$K_p = \frac{(P_D)^d \cdot (P_Q)^q}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} = \frac{[D]^d \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{(RT)^{d+q}}{(RT)^{a+b}} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}, \quad (9.5)$$

где  $\Delta n = (d + q) - (a + b)$ .

Если в реакции не происходит изменение количества вещества ( $\Delta n = 0$ ), то

$$K_p = K_c \cdot (RT)^0 = K_c. \quad (9.6)$$

В случае гетерогенных обратимых химических реакций, когда конденсированные фазы (определение фазы дано в теме «Энергетика химических процессов») не улетучиваются и не переходят полностью в раствор, их присутствие не влияет на константу равновесия. Изменение их массы вследствие расходования и образования веществ в реакции не влечет за собой изменения состава и, следовательно, не нарушает равновесия. Например, в реакции



а так как  $\Delta n = 1$ , то  $K_p = K_c \cdot RT$ .

В этой реакции, протекающей в закрытой системе, молярные концентрации  $CaCO_{3(т)}$  и  $CaO_{(т)}$  в самостоятельных твердых фазах остаются постоянными. Докажем это. Пусть имеется твердая фаза вещества  $B$  массой  $m_B$ , объемом  $V_T$  и плотностью  $\rho_T$ . Тогда  $n_B = \frac{m_B}{M_B}$  и  $V_T = \frac{m_B}{\rho_T}$ . Отсюда следует, что

$$[B] = \frac{n_B}{V_T} = \frac{m_B}{M_B} \cdot \frac{\rho_T}{m_B} = \frac{\rho_T}{M_B} = const$$

Таким образом, значения  $[CaCO_{3(T)}]$  и  $[CaO_{(T)}]$  являются величинами постоянными при  $T = const$  и входят в неявной форме в значение константы равновесия.

Константа химического равновесия связана со стандартной энергией Гиббса соотношением

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_p. \quad (9.7)$$

Из уравнения (9.7) следует, что  $RT \ln K_p = -\Delta_r H^\circ(T) + T\Delta_r S^\circ(T)$  или

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R} \quad (9.8)$$

Полученное уравнение (9.8) называется интегральной формой уравнения Вант-Гоффа. Оно показывает зависимость константы равновесия от температуры и от знака и величины  $\Delta_r H^\circ(T)$  и  $\Delta_r S^\circ(T)$ .

Величина  $K_p$  возрастает с повышением температуры в обратимых эндотермических реакциях ( $\Delta_r H^\circ(T) > 0$ ) и, наоборот, уменьшается в обратимых экзотермических ( $\Delta_r H^\circ(T) < 0$ ) реакциях.

Из соотношения (9.7) также следует, что большим отрицательным значениям  $\Delta_r G^\circ(T)$  отвечает большое значение  $K$ , т.е. преобладание в равновесной смеси продуктов реакции. При  $\Delta_r G^\circ(T) \gg 0$  в равновесной смеси, наоборот, преобладают исходные вещества.

При неизменных условиях состояние химического равновесия может сохраняться бесконечно долго. Когда условия равновесия нарушаются, например, вследствие изменения температуры, давления, концентрации реагентов, происходит смещение равновесия в соответствии с **принципом Ле Шателье**, который формулируется следующим образом: *если на систему, находящуюся в истинном химическом равновесии, воздействовать извне путем изменения какого-либо параметра, влияющего на равновесие, то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.*

При повышении температуры химическое равновесие смещается в том направлении, в котором обратимая химическая реакция идет с поглощением энергии в виде теплоты, т.е. в направлении эндотермической реакции. Понижение температуры смещает равновесие в направлении экзотермической реакции.

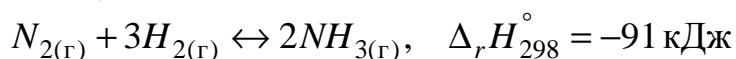
Таким образом, направление смещения химического равновесия в результате изменения температуры определяется знаком  $\Delta_r H(T)$ , а степень

смещения – модулем этой величины. Чем больше  $|\Delta_r H(T)|$ , тем сильнее влияет изменение температуры на состояние химического равновесия. При  $\Delta_r H(T) = 0$  температура не влияет на состояние равновесия.

Влияние давления на химическое равновесие связано с изменением объема системы. Повышение давления смещает равновесие в направлении реакции, которая связана с уменьшением объема, а понижение, наоборот, – в направлении реакции, связанной с увеличением объема.

Следовательно, направление смещения химического равновесия определяется знаком  $\Delta V$ , а степень смещения – модулем  $\Delta V$ . Если  $\Delta V = 0$ , давление не оказывает влияние на состояние химического равновесия.

Введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг химического равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому увеличение концентрации исходных веществ вызывает смещение равновесия вправо, а добавление продуктов, наоборот, – влево. Таким образом, направление смещения химического равновесия определяется тем, какой из реагентов взят в избытке, а степень смещения – величиной стехиометрических коэффициентов. Чем сильнее изменяют концентрацию реагента и чем больше стехиометрический коэффициент, стоящий перед данным реагентом в уравнении реакции, тем в большей степени смещается химическое равновесие. Рассмотрим влияние температуры, давления и концентрации реагентов на равновесную систему



Эта реакция экзотермическая и идет с уменьшением объема ( $\Delta V < 0$ ). Следовательно, при увеличении температуры или давления, или концентрации реагентов смещение равновесия будет происходить в следующих направлениях (обозначены стрелкой):

Увеличение температуры ( $T_2 > T_1$ )	Увеличение давления ( $p_2 > p_1$ )	Увеличение концентрации $N_2$ ( $C_2(N_2) > C_1(N_2)$ )	Увеличение концентрации $H_2$ ( $C_2(H_2) > C_1(H_2)$ )	Увеличение концентрации $NH_3$ ( $C_2(NH_3) > C_1(NH_3)$ )
←	→	→	→	←

При уменьшении температуры, давления и концентрации реагентов направление смещения равновесия в рассмотренной системе будет происходить в противоположном направлении.



Следует отметить, что степень влияния концентрации каждого из реагентов на положение равновесия в этой реакции будет неодинаковой, т.к. перед  $N_2$  стоит стехиометрический коэффициент, равный единице, перед  $H_2$  – трем, перед  $NH_3$  – двум. В соответствии с уравнением (9.1) константа равновесия этой реакции

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Вид этого выражения указывает не только направление, но и степень смещения равновесия. Наибольшее смещение равновесия вызовет изменение концентрации водорода и наименьшее – азота.

Введение в равновесную систему (при  $p = const$ ) инертного газа приводит к уменьшению концентрации (парциального давления) реагентов, а значит, к возможному смещению химического равновесия. Если реакция сопровождается уменьшением объема, то равновесие сместится влево (например, в случае синтеза аммиака); наоборот, для реакций, которые сопровождаются возрастанием объема, разбавление инертным газом будет вызывать увеличение полноты реакции (равновесие смещается вправо). В случае, когда  $\Delta V = 0$ , прибавление инертного газа не влияет на состояние равновесия.

Следовательно, разбавление реакционной смеси инертным газом полезно только тогда, когда реакция протекает с увеличением объема и с увеличением количества газообразных веществ, т.е. действие инертного газа подобно эффекту уменьшения давления в системе.

*Присутствие в реакционной смеси катализатора не оказывает влияние на состояние равновесия*, т.к. он изменяет скорости прямой и обратной реакции в одинаковой степени. Катализатор только увеличивает скорость достижения равновесия, т.е. равновесие при данных условиях достигается за более короткий промежуток времени, чем система могла это сделать без катализатора.

Принцип Ле Шателье имеет большое практическое значение. Он позволяет качественно определить условия, при которых можно получить максимально возможный выход продуктов в данной реакции. Например, при синтезе аммиака увеличение температуры способствует возрастанию скорости образования молекул  $NH_3$ , но при этом равновесие смещается влево ( $\Delta H < 0$ ), т.к. в большей степени возрастает скорость распада молекул  $NH_3$  на  $H_2$  и  $N_2$ . Чтобы сместить равновесие вправо (в сторону образования  $NH_3$ ), необходимо повысить давление, т.к. реакция идет с уменьшением объема. Для обеспечения необходимого выхода аммиака процесс проводят при повышенных температуре и давлении и в присутствии катализатора.

Важным критерием эффективности процесса является равновесный выход продукта реакции  $B$

$$\eta_{\text{равн.}}(B) = \frac{n_{\text{равн.}}(B)}{n_{\text{стех.}}(B)} = \frac{[B]}{C_{\text{стех.}}(B)}, \quad (9.9)$$

где  $n_{\text{равн.}}(B)$  и  $n_{\text{стех.}}(B)$  – химическое количество вещества  $B$  в состоянии равновесия и при необратимом протекании реакции до конца соответственно;  $[B]$  и  $C_{\text{стех.}}(B)$  – молярная концентрация вещества  $B$  в состоянии равновесия и теоретически возможная (стехиометрическая), если бы реакция протекала до конца, соответственно.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Объясните, в чем различие истинного и метастабильного равновесия на примере механического равновесия.
2. Какими признаками характеризуется истинное химическое равновесие?
3. В каком случае возникает метастабильное химическое равновесие?
4. Когда химическое равновесие совпадает с термодинамическим?
5. Выведите математическую формулу закона действующих масс.
6. Установите связь между  $K_c$  и  $K_p$ .
7. Влияет ли присутствие конденсированной фазы на состояние равновесия? Почему? Докажите это.
8. Запишите интегральную форму уравнения Вант-Гоффа. Как изменяется  $K_p$  с изменением температуры?
9. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
10. Как влияет изменение температуры на состояние химического равновесия?
11. Как влияет изменение давления на состояние химического равновесия?
12. Как влияет изменение концентрации реагентов на состояние химического равновесия?
13. Покажите на примере реакции получения аммиака применение принципа Ле Шателье.
14. Что происходит при введении в равновесную систему инертного газа?
15. Как влияет катализатор на состояние равновесия? Почему?
16. Какое значение имеет принцип Ле Шателье на практике? Приведите пример.
17. Как рассчитывается равновесный выход продукта?

## ТЕМА 10

### РАСТВОРЫ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

При смешении двух и более веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии можно получить *дисперсную систему*. Это система, в которой одно вещество (дисперсная фаза)\* в виде очень мелких частиц распределено в другом веществе (дисперсионной среде).

По величине частиц (степени дисперсности) распределенного вещества различают *грубодисперсные системы* (взвеси, размер частиц более 100 нм) и *тонкодисперсные системы* (коллоидные растворы, размер частиц от 1 до 100 нм).

Системы с размером частиц менее 1 нм образуют *истинные растворы*. В них диспергированное вещество находится в виде молекул или ионов.

Таким образом, *истинные растворы – дисперсные системы с молекулярной степенью раздробленности частиц*. Это однофазные устойчивые системы переменного состава, не разделяющиеся на исходные составляющие части при неизменных условиях. Их состав может непрерывно изменяться в определенных пределах без видимых изменений.

Различают *газообразные, твердые и жидкие растворы*. Газообразные растворы обычно представляют собой смеси газов. Твердые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов или при растворении газов в твердых веществах.

Наиболее часто приходится встречаться с жидкими растворами, которые могут быть образованы при растворении газов или жидкостей, или твердых веществ в жидкости.

В растворе обычно различают растворитель и растворенное вещество, хотя с термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны.

Вещество, присутствующее в растворе в большем количестве, называют растворителем, а другие вещества – растворенными. Если одно из веществ раствора – жидкость, а другие – твердые или газообразные вещества, то растворителем принято называть жидкость даже в тех случаях, когда другие вещества присутствуют в большем количестве.

*Соотношение компонентов раствора выражается концентрацией, которая наряду с температурой и давлением является основным параметром состояния раствора.*

---

\* Определение фазы дано в теме «Энергетика химических процессов».

Основные виды концентраций и формы их взаимного пересчета приведены в теме «Основные понятия и законы химии».

При образовании раствора в общем случае происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества. Это обусловлено тем, что в растворе действуют силы разной природы, вызывающие различные типы взаимодействия:

- 1) межмолекулярное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса);
- 2) ионно-дипольное взаимодействие;
- 3) специфическое взаимодействие (донорно-акцепторное, водородная связь).

*Первые два типа* взаимодействия проявляются на сравнительно больших расстояниях и связаны с совокупностью *физических процессов*. *Третий тип* взаимодействия проявляется на сравнительно небольших расстояниях и связан с перестройкой электронных оболочек молекул, атомов и ионов: он обусловлен *химическими* изменениями.

В зависимости от того, какому процессу отдавалось предпочтение, существовало две теории растворов – физическая и химическая. Сторонники физической теории считали, что при растворении доминируют физические процессы, а сторонники химической, наоборот, подчеркивали преобладание химических изменений.

Д.И. Менделеев объединил эти крайние точки зрения. Его теория является фундаментом современных взглядов на растворы. Он рассматривал растворы как смеси непрочных химических соединений определенного состава, находящихся в состоянии частичной диссоциации.

В 1891 году И.А. Каблуков ввел понятие о *сольватации*. Под сольватацией понимают совокупность всех процессов, возникающих в результате появления в растворителе растворенного вещества. Вследствие различных взаимодействий в растворе могут образоваться соединения переменного состава между частицами растворенного вещества и растворителя. Такие соединения называются *сольватами*. В случае водных растворов говорят о *гидратации* и *гидратах* соответственно.

Образование раствора – процесс самопроизвольный, протекающий в закрытой системе при определенном давлении и температуре, и поэтому термодинамическим условием его образования является убыль энергии Гиббса, т.е.  $\Delta G < 0$ . Уменьшение энергии Гиббса в процессе образования раствора может быть обусловлено и энтальпийным, и энтропийным вкладом, т.к.

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

В случае эндотермического процесса растворения ( $\Delta H > 0$ ) для самопроизвольного его протекания необходимо возрастание энтропии ( $\Delta S > 0$ ), чтобы выполнялось неравенство  $\Delta H < T\Delta S$ . При экзотермическом процессе растворения ( $\Delta H < 0$ ) возможны два варианта:

- 1)  $\Delta S < 0$ , но при этом  $|T\Delta S| < |\Delta H|$ ;
- 2)  $\Delta S > 0$  при любых  $T$  и  $\Delta H$ .

В этих двух случаях экзотермический процесс растворения протекает самопроизвольно, причем второй вариант ( $\Delta S > 0$ ) является более предпочтительным, но на практике чаще встречается первый вариант.

Если процесс растворения сопровождается изменением агрегатного состояния (например, при растворении кристаллических и газообразных веществ в жидкостях), тепловой эффект растворения можно рассматривать как сумму

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{ф.н.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}, \quad (10.1)$$

а энтропию соответственно как

$$\Delta S_{\text{раств.}} = \Delta S_{\text{ф.н.}} + \Delta S_{\text{сольв.}}, \quad (10.2)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.н.}}$  и  $\Delta S_{\text{ф.н.}}$  – изменение энтальпии и энтропии при фазовом переходе;  $\Delta H_{\text{сольв.}}$  и  $\Delta S_{\text{сольв.}}$  – изменение энтальпии и энтропии при сольватации.

При растворении кристаллических веществ в жидкостях происходит разрушение кристаллической решетки, поэтому  $\Delta H_{\text{ф.н.}} > 0$  и  $\Delta S_{\text{ф.н.}} > 0$ .

Сольватация является процессом экзотермическим ( $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ ) и приводит к некоторой упорядоченности в системе за счет образования сольватов (число свободных частиц уменьшается). Следовательно,  $\Delta S_{\text{сольв.}} < 0$ . Так как при разрушении кристаллической решетки степень беспорядка возрастает значительно сильнее, чем степень порядка при сольватации, то  $\Delta S_{\text{ф.н.}} > |\Delta S_{\text{сольв.}}|$ , а значит, растворение сопровождается возрастанием энтропии.

Из формулы (10.1) следует, что знак и величина  $\Delta H_{\text{раств.}}$  определяются соотношением  $\Delta H_{\text{ф.н.}}$  и  $\Delta H_{\text{сольв.}}$ . Например, растворение газов сопровождается выделением теплоты, т.к.  $\Delta H_{\text{ф.н.}} < 0$  и  $\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ , и уменьшением энтропии ( $\Delta S_{\text{ф.н.}} < 0$  и  $\Delta S_{\text{сольв.}} < 0$ ).

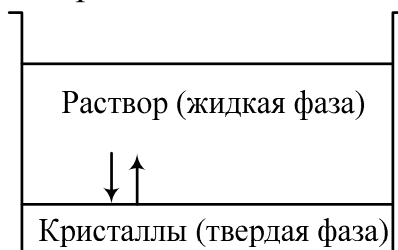
Растворы, при образовании которых отсутствуют тепловые и объемные эффекты ( $\Delta H = 0$  и  $\Delta V = 0$ ), называются *идеальными растворами*.

Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь его концентрацией. Поэтому единственной причиной образования таких растворов является возрастание энтропии.

К идеальным близки очень разбавленные растворы различных веществ. В них можно пренебречь взаимодействием между частицами растворенного вещества вследствие значительного расстояния между ними.

При растворении частицы одного вещества равномерно распределяются между частицами другого вещества, т.е. происходит *диффузия* – самопроизвольное проникновение одного вещества в другое в результате беспорядочного теплового движения молекул, атомов, ионов.

Процесс растворения будет протекать самопроизвольно до тех пор, пока в системе не установится фазовое равновесие ( $\Delta G = 0$ ): растворимое вещество  $\leftrightarrow$  раствор. Например, при растворении кристаллического вещества в жидкости фазовое равновесие устанавливается между жидким раствором и кристаллами растворимого вещества:



Предельно возможная концентрация растворенного вещества, отвечающая установившемуся фазовому равновесию, называется **растворимостью** вещества при данной температуре и давлении.

Раствор, находящийся в фазовом равновесии с растворимым веществом, называется **насыщенным**.

В определенных условиях могут образоваться **пересыщенные растворы**, в которых содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе этого же вещества при тех же значениях температуры и давления. Такие растворы являются неустойчивыми (кажущееся равновесие –  $\Delta G > 0$ ) и при внешнем воздействии переходят в насыщенные растворы, выделяя избыток растворенного вещества.

Растворимость определяется тремя факторами:

- 1) природой вещества;
- 2) агрегатным состоянием;
- 3) внешними условиями (температурой, давлением и др.).

Так как в настоящее время отсутствует общая теория растворов, позволяющая предсказывать и теоретически рассчитывать растворимость в реальных растворах, влияние природы веществ можно рассматривать только на основании выявленных экспериментально общих закономерностей и строения веществ, образующих раствор. Например, влияние природы растворителя на растворимость отражено *в правиле Семенченко: растворимость данного вещества проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных по возрастанию значению межмолекулярного взаимодействия в них.* Максимум отвечает тому растворителю, молекулярное поле которого близко к молекулярному полю растворенного вещества, т.е. «подобное растворяется в подобном».

Так как растворимость соответствует установлению истинного равновесия в системе, то для определения влияния на нее температуры и давления необходимо использовать принцип Ле Шателье. Характер действия температуры и давления будет определяться соответственно знаком  $\Delta H_{\text{раств.}}$ ,  $\Delta S_{\text{раств.}}$  и  $\Delta V$ , а степень этого действия – их абсолютным значением.

Учитывая, что наиболее важное практическое значение имеют жидкие растворы, рассмотрим растворимость газов в жидкостях, жидкостей в жидкостях и твердых веществ в жидкостях.

Растворимость газа в жидкости зависит от природы газа и растворителя, температуры и давления.

Природа газов и растворителей оказывает существенное влияние на растворимость, например, многие газы лучше растворяются в органических растворителях, чем в воде; лучше растворяется в жидкости газ, имеющий более высокую температуру кипения.

Влияние температуры на растворимость газов определяется знаком и величиной  $\Delta H_{\text{раств.}}$ . Так как в большинстве случаев растворение газов сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ ) вследствие сольватации их молекул, повышение температуры согласно принципу Ле Шателье понижает растворимость газов. Исключение составляют газы, растворение которых сопровождается поглощением тепла (например,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $N_2O$  в воде).

Росту растворимости газов в жидкости способствует повышение давления, т.к. при этом происходит уменьшение объема ( $\Delta V < 0$ ). Зависимость растворимости малорастворимых газов в жидкости выражается

**законом Генри** (1802 г.): *растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе.*

Закон Генри справедлив только для небольших давлений (не более 0,1 МПа) и для газов, химически не взаимодействующих с растворителем.

При смешении жидкостей можно наблюдать самую различную взаимную их растворимость: от практически полной нерастворимости друг в друге до неограниченной растворимости в зависимости от характера и интенсивности взаимодействия между компонентами раствора. Например, практически нерастворимыми друг в друге являются масло и вода, ограничено растворимы анилин и вода и неограниченно растворимы спирт и вода. На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, т.к. при растворении фактически отсутствуют заметные объемные эффекты.

Твердые вещества также способны в той или иной мере растворяться в жидкостях. По способности растворяться в конкретном растворителе их условно делят на нерастворимые, малорастворимые и растворимые. К нерастворимым относят вещества, растворимость которых меньше  $0,001 \text{ моль/дм}^3$ , к малорастворимым – с растворимостью  $0,001 - 0,1 \text{ моль/дм}^3$  и к растворимым – с растворимостью более  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

Давление на растворимость твердых веществ в жидкостях практически не влияет из-за отсутствия заметных объемных эффектов.

Влияние температуры на растворимость жидкостей и твердых веществ в жидкостях определяется знаком  $\Delta H_{\text{раств.}}$ , а степень влияния – модулем  $\Delta H_{\text{раств.}}$ .

На растворимость веществ может оказывать влияние присутствие посторонних веществ (примесей). Обычно в присутствии примесей растворимость данного вещества уменьшается. Например, растворимость газов в воде сильно уменьшается при внесении в нее солей или других растворимых веществ.

Понижение растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. В качестве одной из причин этого явления можно рассматривать сольватацию ионов солей, которые более прочно связываются с молекулами растворителя, чем молекулы газа, и тем самым понижают его растворимость.

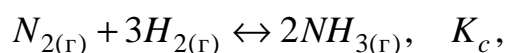
Являясь однофазной гомогенной системой, истинный раствор может при определенных условиях переходить в многофазную равновесную гетерогенную систему. Примерами таких гетерогенных систем могут быть насыщенный раствор соли в воде с избытком твердой соли, смесь нескольких



жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге, водный раствор и водяной пар над ним и др.

Составляющие вещества, наименьшее число которых необходимо для однозначного выражения состава каждой фазы при любых условиях существования системы, называются *независимыми компонентами*. Далее для краткости будем называть их просто *компонентами*. Если в системе нет химических реакций между веществами, то число компонентов равно числу составляющих веществ. В случае протекания химических реакций число компонентов равно числу составляющих веществ за вычетом числа уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ.

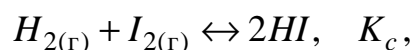
Например



веществ – 3 (азот, водород и аммиак),

уравнений – 1  $\left( K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \right)$

компонентов –  $(3 - 1) = 2$ ;



веществ – 3 (водород, иод, иодоводород),

уравнений – 2  $\left( K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \right)$  и  $[H_2] = [I_2]$

компонентов – 1

Любая термодинамическая система обладает определенными свойствами. Термодинамические свойства, наименьшее количество которых необходимо для описания состояния данной системы, называются *параметрами состояния*.

Число независимых термодинамических параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образования других фаз, называется *числом термодинамических степеней свободы или вариантно-стью системы* ( $\nu$ ).

В равновесной системе связь между числом фаз, компонентов и вариантно-стью системы выражается *правилом фаз Гиббса*

$$\nu = K - \Phi + 2,$$

где  $\nu$  – вариантность системы;  $K$  – число компонентов;  $\Phi$  – число фаз; 2 – соответствует двум параметрам – давлению и температуре.

Состояние однокомпонентной системы обычно описывается с помощью диаграммы в координатах  $p - T$  (при  $V = const$ ), например, диаграмма состояния воды (рис. 10.1).

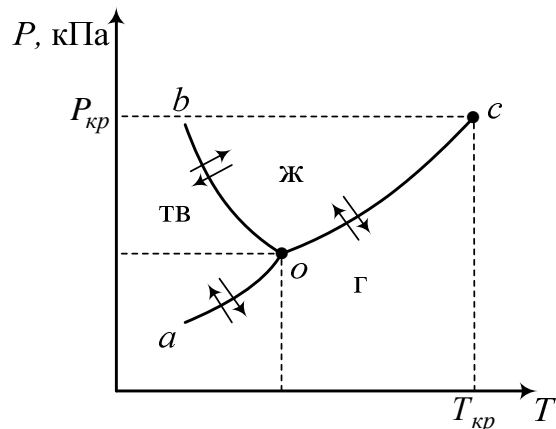


Рис. 10.1. Диаграмма состояния воды

Вдоль линий  $ao$ ,  $ov$  и  $oc$  устанавливаются гетерогенные равновесия:  $тв \leftrightarrow г$ ,  $тв \leftrightarrow ж$ ,  $ж \leftrightarrow г$ . В этом случае  $\nu = 1 - 2 + 2 = 1$  и система является моновариантной. В точке  $o$   $\nu = 1 - 3 + 2 = 0$ , и система является инвариантной (без вариантов), т.е. изменение давления или температуры приведет к исчезновению одной фазы.

Для характеристики состояния двухкомпонентных систем чаще всего используют плоские диаграммы состояния, построенные в координатах «температура – состав» (при  $p = const$ ) или «давление – состав» (при  $T = const$ ). Например, для системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей диаграмма состояния может иметь следующий вид (рис. 10.2).

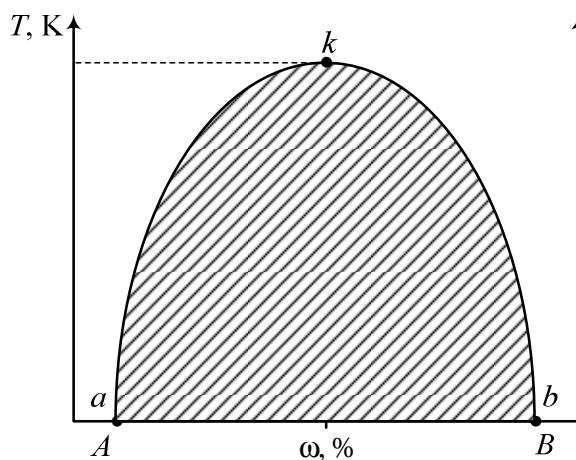


Рис. 10.2. Диаграмма растворимости системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей  $A$  и  $B$

На диаграмме кривая  $akb$  называется кривой расслоения. Она делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой, и гетерогенную, лежащую под кривой (заштрихованная область).

Точке  $k$  соответствует критическая температура, выше которой происходит неограниченная взаимная растворимость двух жидкостей.

Для изучения равновесия в системах кристаллы – жидкий раствор широко применяются диаграммы плавкости, выражающие зависимость температур плавления смесей от их состава. Вид диаграмм плавкости определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии.

Рассмотрим общий вид диаграмм для некоторых двухкомпонентных систем:

**1) системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии ( $p = const$ ):**

*a) системы без образования химических соединений*

В таких системах при охлаждении расплава любого состава всегда кристаллизуются чистые компоненты и диаграмма плавкости имеет следующий вид (рис. 10.3).

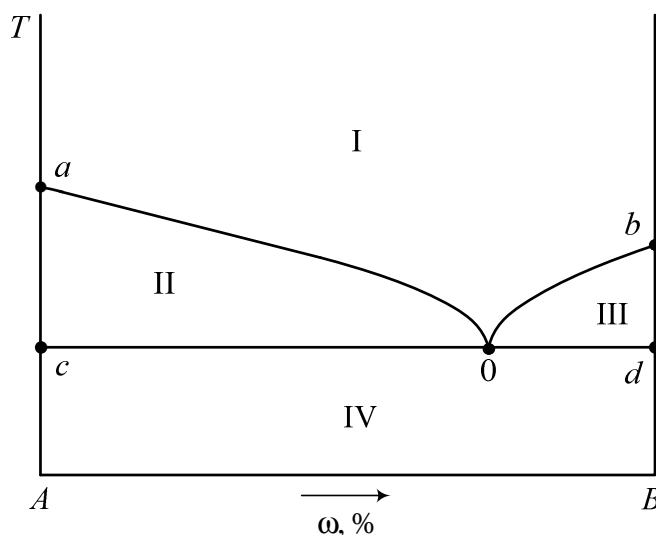


Рис. 10.3. Диаграмма плавкости системы без образования химического соединения

Точки  $a$  и  $b$  на диаграмме соответствуют температуре плавления (кристаллизации) чистых компонентов  $A$  и  $B$ . Линии  $aob$  (линия ликвидуса) и  $cod$  (линия солидуса) делят диаграмму плавкости на ряд частей, вариант-

ность  $\nu$  в которых, рассчитанная по формуле  $\nu = K - \Phi + 1$ , (т.к.  $p = const$ ), равна:

- I. Жидкий расплав ( $\nu = 2 - 1 + 1 = 2$ ).
- II. Жидкий расплав и кристаллы компонента  $A$  ( $\nu = 2 - 2 + 1 = 1$ ).
- III. Жидкий расплав и кристаллы компонента  $B$  ( $\nu = 2 - 2 + 1 = 1$ ).
- IV. Кристаллы компонентов  $A$  и  $B$  ( $\nu = 2 - 2 + 1 = 1$ ).

Минимальная температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава (или начинается плавление твердой двухкомпонентной системы), называется *эвтектической температурой*. Этой температуре соответствует линия солидуса (*cod*) на диаграмме плавкости.

Смесь кристаллов компонентов  $A$  и  $B$ , образующаяся при эвтектической температуре, называется *эвтектикой*. Точка  $o$  называется эвтектической точкой. В этой точке  $\nu = 2 - 3 + 1 = 0$ , т.е. система *инвариантна*;

*б) системы с образование устойчивых химических соединений*

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с образованием одного устойчивого химического соединения  $A_xB_y$  являются как бы сочетанием двух диаграмм плавкости, каждая из которых имеет одну эвтектику (точки  $o$  и  $d$  на диаграмме – рис. 10.4). В таких системах максимум (точка  $e$ ) на кривой ликвидуса  $aoedb$  соответствует составу устойчивого химического соединения  $A_xB_y$ , плавящегося без разложения.

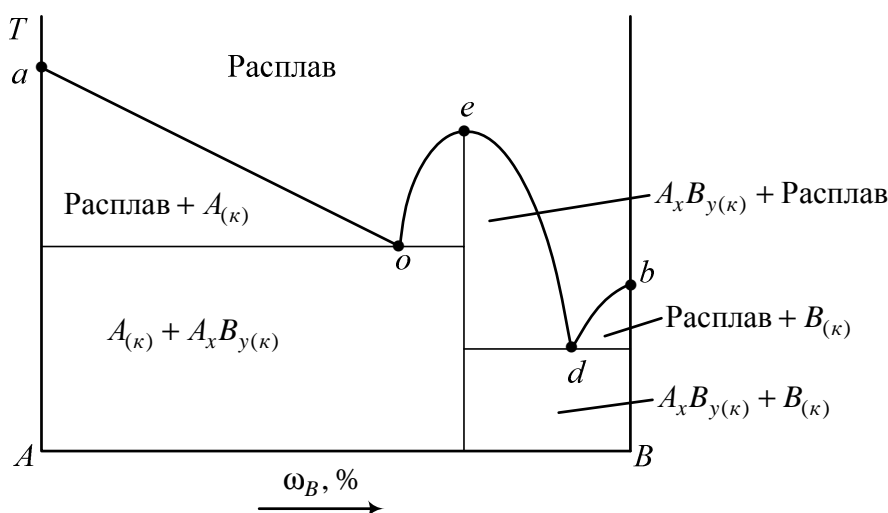


Рис. 10.4. Диаграмма плавкости системы с образованием устойчивого химического соединения

В точке  $e$  система инвариантна ( $\nu = 1 - 2 + 1 = 0$ ) так же, как и в точках  $o$  и  $d$  ( $\nu = 2 - 3 + 1 = 0$ );

в) системы с образованием химических соединений, разлагающихся при  $T < T_{\text{плав.}}$ .

При образовании химических соединений, разлагающихся при более низких температурах, чем температура их плавления, на диаграмме плавкости максимум не реализуется и попадает в область под линией ликвидуса. Такой максимум называется скрытым (рис. 10.5).

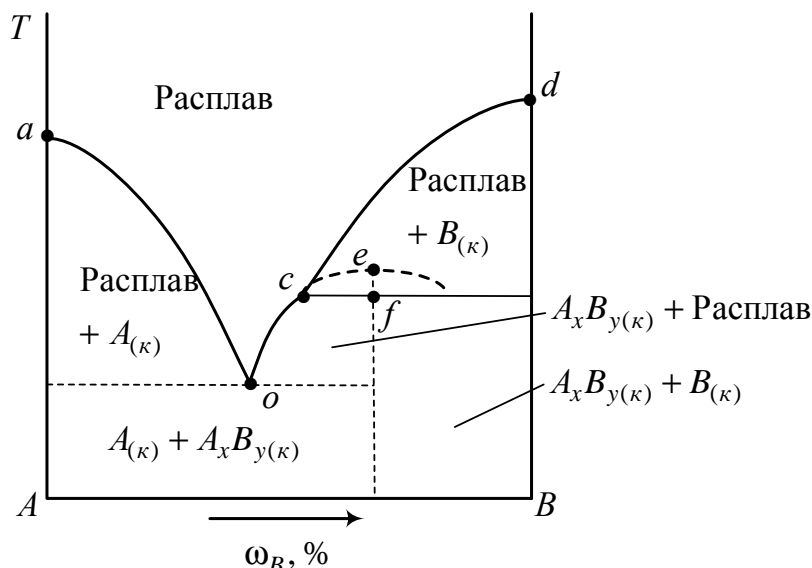


Рис. 10.5. Диаграмма плавкости системы с образованием нестабильного химического соединения

Это связано с тем, что химическое соединение  $A_xB_y$  устойчиво только до температуры, отвечающей точке  $f$ . При этой температуре химическое соединение распадается на жидкий расплав (точка  $c$ ) и кристаллы компонента  $B$ . В процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами ( $A_xB_y$  и  $B$ ), поэтому в точке  $c$   $\nu = 2 - 3 + 1 = 0$ .

## 2) Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Такие системы образуются двумя или более изоморфными компонентами. Под изоморфными компонентами понимают кристаллические вещества, способные образовывать кристаллы смешанного типа. Основным признаком изоморфных веществ является способность их атомов или ионов к взаимному замещению с образованием твердых растворов. Характерной особенностью диаграмм таких систем является отсутствие эвтектик. На этих диаграммах верхние кривые ( $abc$ ) – линии ликвидуса, нижние кривые ( $adc$ ) – линии солидуса (рис. 10.6).

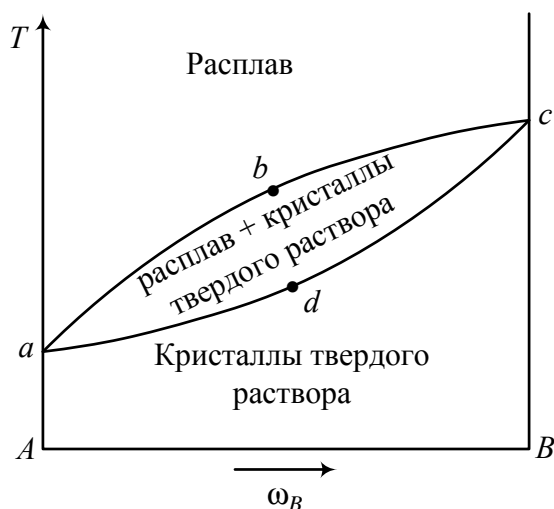


Рис. 10.6. Диаграмма плавкости системы с неограниченной растворимостью компонентов

Твердыми фазами в таких двухкомпонентных системах являются твердые растворы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

При изучении разбавленных жидких растворов были установлены определенные закономерности в изменении их физико-химических свойств в зависимости от концентрации растворенного вещества.

*Свойства растворов отличаются от свойств каждого из компонентов, их образующих. Это связано как с характером взаимодействия между частицами и вновь образованными продуктами этого взаимодействия, так и с уменьшением концентрации свободных частиц каждого из компонентов при распределении в нем другого компонента.*

Рассмотрим, как изменяется давление насыщенного пара растворителя в процессе растворения в нем нелетучего вещества  $B$ . Для этого в замкнутый сосуд с манометром (рис. 10.7) после удаления воздуха введем растворитель. При данной температуре ( $T = const$ ) в системе установится равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром, которому будет соответствовать давление  $p^\circ$ .

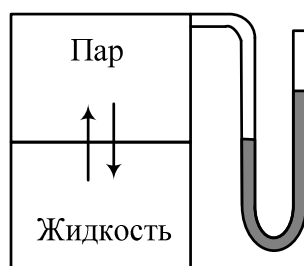


Рис. 10.7. Равновесие жидкость – пар

После добавления в такую равновесную систему «жидкость – пар» нелетучего вещества  $B$  (его переход в паровую фазу исключен) давление насыщенного пара над раствором понизится и будет равно  $p < p^\circ$ . Это произойдет потому, что в ходе сольватации число свободных молекул растворителя в растворе уменьшится с  $N_0$  до  $N$ . Это нарушит установившееся равновесие в системе «жидкость – пар», и поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье часть молекул растворителя из паровой фазы перейдет в раствор, чтобы восполнить уменьшение числа свободных молекул растворителя в растворе. Это повлечет уменьшение давления насыщенного пара над раствором. Понижение давления пара будет тем значительнее, чем больше введено растворенного вещества  $B$ .

Рауль (1886 г.) установил, что *давление насыщенного пара над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя  $x_s$  (первый закон Рауля)*, т.е.

$$p = p^\circ \cdot x_s. \quad (10.3)$$

Так как сумма молярных долей растворителя  $x_s$  и растворенного вещества  $B$   $x_B$  равно единице, то уравнение (10.3) можно преобразовать

$$p = p^\circ \cdot x_s = p^\circ(1 - x_B)$$

или

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = x_B. \quad (10.4)$$

Следовательно, *первый закон Рауля* можно сформулировать и в другом варианте: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе*.

С понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором связано повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания (кристаллизации) последнего по сравнению с чистым растворителем. Это можно продемонстрировать на примере диаграммы состояния воды (см. рис. 10.1), дополнив ее кривой  $ed$ , отражающей взаимосвязь между давлением и температурой для раствора (рис. 10.8).

Известно, что *температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению*. При внешнем давлении 101,3 кПа вода кипит при 373 К. Введение в воду нелетучего веществ  $B$  вызывает понижение давления насыщенного пара на  $\Delta p$ , поэтому при температуре 373 К раствор еще не кипит.

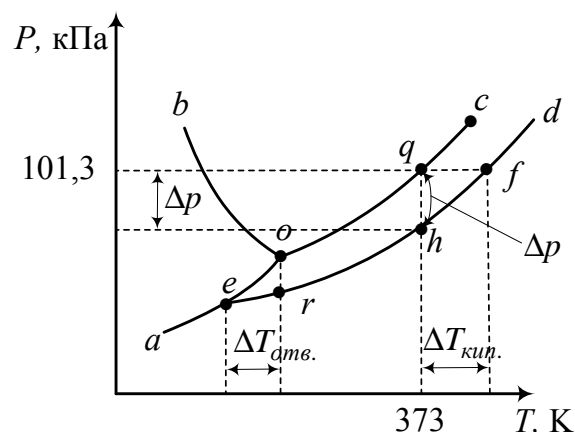


Рис. 10.8. Взаимосвязь между температурой  $T$  и давлением  $p$  для чистой воды и водного раствора

Для того чтобы давление пара снова достигло величины 101,3 кПа, необходимо температуру раствора повысить на  $\Delta T_{кип.}$ , т.е. перейти из точки  $h$  в точку  $f$  (см. рис. 10.8). В этом случае та часть молекул воды, которая перешла из пара в жидкость при растворении вещества  $B$ , получив дополнительную энергию за счет повышения температуры на величину  $\Delta T_{кип.}$ , вернется снова в пар и его давление повысится до 101,3 кПа.

Температура отвердевания (кристаллизации) жидкости – это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой этой жидкости.

Если в систему, в которой в равновесии находятся твердая и жидкая фазы, например, жидкая вода и лед (точка  $o$  на рис. 10.8), ввести растворимое вещество, не переходящее в твердую фазу, то равновесие нарушится в связи с конденсацией избытка парообразной фазы. Это произойдет с выделением теплоты. В соответствии с принципом Ле Шателье для восстановления равновесия необходимо отвести от системы это тепло, т.е. понизить температуру на величину  $\Delta T_{отв.}$  (точка  $e$  на рис. 10.8). Следовательно, температура отвердевания (кристаллизации) раствора ниже температуры отвердевания (кристаллизации) чистого растворителя.

Так как для разбавленных растворов понижение давления пара пропорционально концентрации, то и повышение температуры кипения  $\Delta T_{кип.}$  и понижение температуры отвердевания (кристаллизации)  $\Delta T_{отв.}$  разбавленных растворов также пропорциональны их концентрации

$$\Delta T_{кип.} = \mathcal{E}_T \cdot C_m, \quad (10.5)$$

$$\Delta T_{отв.} = K_T \cdot C_m, \quad (10.6)$$

где  $\mathcal{E}_T$  – эбуллиоскопическая константа;  $K_T$  – криоскопическая константа;  $C_m$  – моляльность раствора.



Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы не зависят от природы растворенного вещества и характеризуют лишь растворитель.

Поскольку  $\Delta T_{\text{кип.}}$  и  $\Delta T_{\text{отв.}}$  изменяются пропорционально химическому количеству растворенного вещества  $B$ , приходящемуся на 1 кг чистого растворителя (моляльность), а каждый моль содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц, то согласно **второму закону Рауля** – *повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы.*

Еще одним свойством разбавленных растворов, зависящим только от концентрации растворенного вещества, но не от его природы, является *осмотическое давление.*

Если в чистый растворитель погрузить стеклянную трубку, закрытую с одного конца полупроницаемой перегородкой и заполненную раствором, то в ней происходит увеличение объема за счет проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку (рис. 10.9).

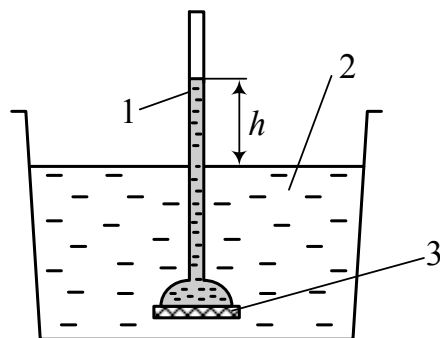


Рис. 10.9. Простейший осмометр: 1 – стеклянная трубка с раствором; 2 – чистый растворитель; 3 – полупроницаемая перегородка, пропускающая молекулы растворителя и не пропускающая частицы растворенного вещества

Явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор получило название **осмос**, а силу, заставляющую растворитель переходить через полупроницаемую перегородку, назвали **осмотическим давлением.**

Гидростатическое давление в трубке 1, пропорциональное высоте жидкости  $h$ , по абсолютной величине будет равно осмотическому давлению (см. рис. 10.9).

Вант-Гофф показал, что осмотическое давление  $\pi$  в разбавленных растворах подчиняется уравнению

$$\pi = C_B RT, \quad (10.7)$$

где  $C_B$  – молярность раствора.

Если в формулу (10.7) подставить выражение  $C_B = n_B/V_p$ , то получим формулу Вант-Гоффа, подобную уравнению Менделеева – Клапейрона

$$\pi \cdot V_p = n_B RT, \quad (10.8)$$

где  $V_p$  – объем раствора;  $n_B$  – химическое количество растворенного вещества  $B$ ;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Из уравнения (10.8) следует, что осмотическое давление равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и раствор при той же температуре.

Осмоз играет большую роль в процессах жизнедеятельности различных организмов и растений, а также в современной медицине и технике.

Для очистки веществ очень перспективен **обратный осмос** – разделение раствора на составляющие при прохождении через мембраны за счет приложения к нему давления, превышающего осмотическое.

Измерение понижения температуры отвердевания (кристаллизации), повышения температуры кипения и осмотического давления позволяет определять молекулярные массы различных веществ по формулам

$$M_B = \frac{K_T \cdot m_B \cdot 1000}{\Delta T_{отв.} \cdot m_s}, \quad (10.9)$$

$$M_B = \frac{\mathcal{E}_T \cdot m_B \cdot 1000}{\Delta T_{кип.} \cdot m_s}, \quad (10.10)$$

$$M_B = \frac{m_B \cdot RT}{\pi \cdot V_p}, \quad (10.11)$$

где  $m_B$  и  $m_s$  – массы растворенного вещества  $B$  и растворителя, г;  $V_p$  – объем раствора,  $\text{дм}^3$ ;  $R = 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Метод определения молекулярной массы по величинам  $\Delta T_{кип.}$  называется **эбуллиоскопией**, а по величинам  $\Delta T_{отв.}$  – **криоскопией**.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Дайте определение дисперсной системы.
2. Как дисперсные системы делятся по размеру частиц?
3. Дайте определение истинного раствора.
4. Какие бывают типы растворов?

5. Как выражается соотношение компонентов в растворах.
6. Какие типы концентраций вы знаете? Приведите формулы для их расчета.
7. Какие силы действуют в растворе?
8. Почему существовали «физическая» и «химическая» теории растворов?
9. Какова роль Д.И. Менделеева в формировании современных взглядов на природу растворов?
10. Дайте определение сольватации и сольватов.
11. Укажите термодинамическое условие образования раствора.
12. Как влияют  $\Delta H_{\text{раств.}}$  и  $\Delta S_{\text{раств.}}$  на возможность образования раствора?
13. Что влияет на величины  $\Delta H_{\text{раств.}}$  и  $\Delta S_{\text{раств.}}$ , если процесс растворения сопровождается изменением агрегатного состояния веществ?
14. Какие растворы называются идеальными?
15. Объясните явление диффузии.
16. Что называют растворимостью?
17. Какие растворы называются насыщенными?
18. Какие растворы называются пересыщенными и чем они отличаются от насыщенных?
19. Сформулируйте правило Семенченко.
20. Какие факторы влияют на растворимость?
21. Чем определяется характер действия температуры и давления на растворимость?
22. Как влияет природа газа на его растворимость в жидкости?
23. Как влияют температура и давление на растворимость газа в жидкости?
24. Сформулируйте закон Генри.
25. Какие случаи возможны при смешении двух жидкостей?
26. Какие случаи возможны при растворении твердых веществ в жидкости?
27. Какие факторы и как влияют на растворимость твердых веществ в жидкостях?
28. Как влияют посторонние вещества на растворимость?
29. В каких случаях истинный раствор может переходить в многофазную равновесную систему?
30. Дайте определение компонента.
31. Как определяют число независимых компонентов?

32. Дайте определение параметров состояния системы.
33. Что такое вариантность системы? Как ее рассчитывают?
34. Запишите правило фаз Гиббса. О чем свидетельствует цифра 2 в этой формуле? Когда ее можно заменить цифрой 1?
35. Как описывается состояние однокомпонентной системы?
36. Приведите пример диаграммы состояния воды и рассчитайте вариантность вдоль линий, определяющих гетерогенное равновесие.
37. Приведите диаграмму растворимости системы с ограниченной взаимной растворимостью двух жидкостей. Проведите анализ этой диаграммы.
38. Нарисуйте диаграмму плавкости для системы без образования химических соединений. Проведите ее полный анализ.
39. Нарисуйте диаграмму плавкости для системы с образованием устойчивого химического соединения и проведите ее анализ.
40. Нарисуйте диаграмму плавкости для системы с образованием неустойчивого химического соединения и проведите ее анализ.
41. Нарисуйте диаграмму плавкости для системы с неограниченной взаимной растворимостью в жидком и твердом состоянии и проведите ее анализ.
42. Почему происходит понижение давления пара над раствором? Сформулируйте первый закон Рауля.
43. Покажите взаимосвязь между температурой и давлением для чистой воды и водного раствора. Почему  $T_{кип.}$  выше, а  $T_{отв.}$  ниже у раствора по сравнению с чистым растворителем?
44. Сформулируйте второй закон Рауля.
45. Что такое осмос? Дайте определение осмотического давления. Почему оно возникает?
46. Приведите формулу Вант-Гоффа. Раскройте физический смысл осмотического давления.
47. Запишите формулы для определения молекулярной массы растворенного вещества.
48. Что такое криоскопия и эбуллиоскопия?

## ТЕМА 11 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Многие неметаллические вещества в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. Их проводимость существенно отличается от проводимости металлов: прохождение электрического тока через растворы и расплавы сопровождается разложением вещества – электролизом.

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток при одновременном протекании химического процесса, называются *электролитами* (проводниками второго рода).

Мерой способности веществ проводить электрический ток является электрическая проводимость. Для характеристики способности растворов проводить электрический ток используются *удельная электрическая проводимость* и *молярная электрическая проводимость*.

*Удельная электрическая проводимость* раствора электролита  $\kappa$  – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по  $1 \text{ м}^2$  и расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга. Единица измерения –  $[\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$ , где См – сименс;  $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ .

*Молярная электрическая проводимость* (символ –  $\lambda$ , единица измерения –  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) численно равна электрической проводимости некоторого объема раствора ( $\text{м}^3$ ), заключенного между двумя параллельными электродами с межэлектродным расстоянием  $1 \text{ м}$ , причем площадь каждого из них должна быть такой, чтобы в этом объеме содержался  $1 \text{ моль}$  растворенного вещества. Между молярной и удельной электрическими проводимостями существует соотношение

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_B} \cdot 10^3, \quad (11.1)$$

где  $C_B$  – молярная концентрация вещества  $B$ , моль/дм<sup>3</sup>.

Электрическая проводимость растворов электролитов значительно ниже электрической проводимости металлов и зависит не только от природы электролита, но и от его концентрации в растворе (рис. 11.1, 11.2).

Способность растворов электролитов проводить электрический ток свидетельствует о наличии в таких растворах заряженных частиц.

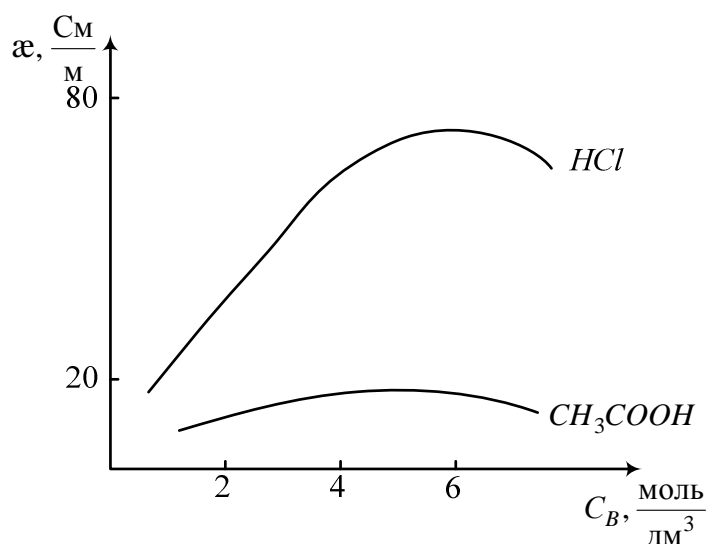


Рис. 11.1. Зависимость удельной электрической проводимости  $\kappa$  от молярной концентрации электролитов

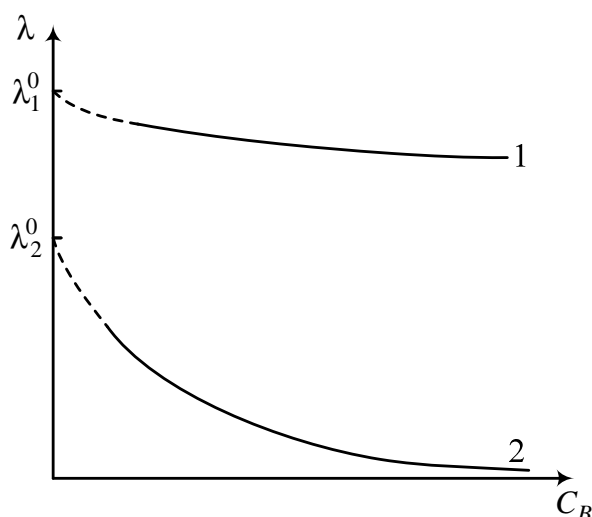


Рис. 11.2. Зависимость молярной электрической проводимости сильных (1) и слабых (2) электролитов от концентрации

Майкл Фарадей в 1830 году назвал части молекул, «путешествующие» при электролизе к электродам, **ионами**, что в переводе с греческого означает – «идущий». Причина появления заряженных частиц – ионов в растворах электролитов в то время не была ясна.

В 1878 году Ленц, исследуя электрическую проводимость растворов, высказал предположение, что молекулы веществ распадаются на ионы уже в момент их растворения, т.е. до подключения электродов к внешнему источнику электрического тока. Однако эта гипотеза требовала практического подтверждения, которое было получено позднее в работах Вант-Гоффа и Аррениуса.

Вант-Гофф установил, что в растворах солей, кислот и оснований экспериментально полученная величина осмотического давления превышает рассчитанную по уравнению  $\pi = C_B \cdot RT$ . Подобные отклонения измеренных величин от вычисленных по соответствующим уравнениям наблюдаются в сторону повышения для  $\Delta T_{\text{кип.}}$  и в сторону понижения для  $\Delta T_{\text{отв.}}$ . Вант-Гофф не мог объяснить причину этих отклонений. Для того чтобы использовать уже имеющиеся уравнения, он ввел в них поправочный множитель  $i$ , который называется **изотоническим коэффициентом**. Поэтому формулы для расчета  $\pi$ ,  $\Delta T_{\text{кип.}}$ ,  $\Delta T_{\text{отв.}}$ ,  $p_{\text{эксп.}}$  в растворах электролитов записываются в следующем виде:

$$\pi = iC_B \cdot RT \quad (11.2)$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i\mathcal{E}_T \cdot C_m \quad (11.3)$$

$$\Delta T_{\text{отв.}} = iK_T \cdot C_m \quad (11.4)$$

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{in_B}{in_B + n_S} \quad (11.5)$$

Изотонический коэффициент может быть определен по экспериментальным данным  $\pi_{\text{эксп.}}$ ,  $\Delta T_{\text{кип.}}^{\text{эксп.}}$ ,  $\Delta T_{\text{отв.}}^{\text{эксп.}}$ ,  $p_{\text{эксп.}}$ .

$$i = \frac{\pi_{\text{эксп.}}}{C_B RT} = \frac{\Delta T_{\text{кип.}}^{\text{эксп.}}}{\mathcal{E}_T \cdot C_m} = \frac{\Delta T_{\text{отв.}}^{\text{эксп.}}}{K_T \cdot C_m} = \frac{p^0 - p_{\text{эксп.}}}{p_{\text{эксп.}}} \cdot \frac{n_S}{n_B} \quad (11.6)$$

Для неэлектролитов  $i = 1$ , а для электролитов  $i > 1$ .

Отклонение значения изотонического коэффициента от единицы в случае электролитов нельзя было объяснить ничем иным, кроме как увеличением числа частиц в растворе за счет распада молекул электролита на ионы. Эти выводы Аррениус положил в основу своей теории электролитической диссоциации, основные положения которой можно сформулировать следующим образом:

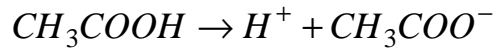
1. Электролиты в растворах распадаются (диссоциируют) на ионы под действием растворителя.

2. Диссоциация является неполной и обратимой. При этом молекулы и ионы находятся в термодинамическом равновесии. К ним применим закон действующих масс и принцип Ле Шателье.

3. Присутствие ионов в растворе обуславливает его электрическую проводимость.

О том, что диссоциация электролита протекает не полностью в данных условиях, свидетельствует отклонение значения изотонического коэффициента от теоретически возможного.

Например, диссоциация  $KCl$  и  $CH_3COOH$  протекает с образованием двух ионов



и поэтому в равномолярных ( $C_{KCl} = C_{CH_3COOH}$ ) растворах  $KCl$  и  $CH_3COOH$  число частиц должно быть одинаковым и в два раза больше исходного, т.е. теоретическое значение изотонического коэффициента должно быть равно двум. Однако экспериментально полученные значения изотонического коэффициента в обоих случаях отличаются от теоретического и не совпадают между собой:  $i(KCl) = 1,85$ ,  $i(CH_3COOH) = 1,05$ . Этот факт свидетельствует о неполной диссоциации электролита, причем диссоциация  $CH_3COOH$  протекает в меньшей степени, чем  $KCl$ .

Для оценки полноты диссоциации Аррениус ввел понятие «*степень диссоциации*». Степень диссоциации  $\alpha$  определяется как отношение

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{исходное число молекул}} \quad (11.7)$$

Установим связь между степенью диссоциации и изотоническим коэффициентом. Пусть раствор образован путем растворения  $N_0$  молекул электролита. Каждая молекула может распадаться на  $m$  ионов. Тогда с учетом степени диссоциации (11.7) количество ионов в растворе будет равно  $N_0 \cdot \alpha \cdot m$ , а число недиссоциированных молекул соответственно  $N_0 - N_0 \cdot \alpha = N_0(1 - \alpha)$ . Общее число частиц в растворе равно сумме

$$N_0 \cdot m \cdot \alpha + N_0(1 - \alpha).$$

Так как изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличилось число частиц в растворе в результате диссоциации электролита, его значение равно отношению общего числа частиц к исходному их количеству

$$i = \frac{N_0 m \alpha + N_0(1 - \alpha)}{N_0} = m \alpha + (1 - \alpha)$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}. \quad (11.8)$$



Степень диссоциации зависит от концентрации раствора. При его разбавлении, когда диссоциация электролита происходит полнее,  $\alpha$  увеличивается. Например, в водных растворах уксусной кислоты при 298 К степень ее диссоциации возрастает с разбавлением (табл. 11.1)

Таблица 11.1

Значение  $\alpha$  уксусной кислоты в ее водных растворах

$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
$\alpha$ , %	0,95	1,4	1,9	4,2	6,0	12,4

О повышении степени диссоциации при разбавлении растворов электролитов свидетельствует и характер зависимости молярной электрической проводимости от концентрации электролита (см. рис. 11.2). С уменьшением концентрации электролита  $\lambda$  возрастает и достигает предельного значения при  $C_B = 0$ , равного  $\lambda^0$ . Величину  $\lambda^0$  называют молярной электрической проводимостью при бесконечном разбавлении раствора и определяют методом экстраполяции (пунктирные линии на рис. 11.2). Возрастание молярной электрической проводимости с уменьшением концентрации электролита свидетельствует об увеличении числа ионов в растворе, а значит, и об усилении его диссоциации.

Знание величин  $\lambda$  для раствора с определенной концентрацией электролита и  $\lambda^0$  позволяет определить степень его диссоциации в этом растворе по формуле

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (11.9)$$

По способности диссоциировать в растворах электролиты условно делят на три группы: **сильные**, **средней силы** и **слабые**.

К сильным электролитам относят вещества, степень диссоциации которых в растворе превышает 30 %, а к слабым, если  $\alpha < 3$  %. Однако это деление не учитывает зависимости степени диссоциации от концентрации. Как видно из табл. 11.1, при концентрациях от 0,2 до 0,05 моль/дм<sup>3</sup> уксусную кислоту необходимо отнести к слабым электролитам ( $\alpha < 3$  %), а в интервале концентраций 0,01 – 0,001 моль/дм<sup>3</sup> – уже к электролитам средней силы ( $3 \% < \alpha < 30 \%$ ).

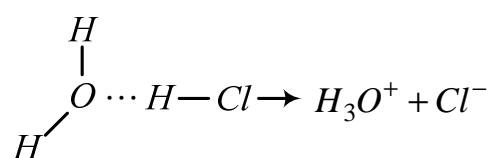
Применительно к сильным электролитам понятия «степень диссоциации электролита» и «недиссоциированная часть электролита» носят условный характер, т.к. в момент растворения практически весь электролит распадается на ионы под действием растворителя. Определяемая экспери-

ментально степень диссоциации для сильных электролитов не отражает истинной картины и поэтому называется *кажущейся степенью диссоциации*. Она всегда ниже истинной степени диссоциации, которая для растворов сильных электролитов близка к единице. Отклонение кажущейся степени диссоциации от истинной связано с тем, что по мере увеличения количества ионов в растворе расстояние между ними уменьшается, и это может приводить к их взаимодействию с образованием ионных пар. Ионные пары ведут себя подобно молекулам, хотя не являются ими. Таким образом, ионные пары можно рассматривать как недиссоциированную часть электролита. Как видно из рис. 11.1, удельная электрическая проводимость проходит через максимум с увеличением концентрации электролита. В разбавленных растворах электролитов рост электрической проводимости с концентрацией обусловлен увеличением числа ионов, переносящих электричество. В концентрированных растворах электрическая проводимость начинает уменьшаться с концентрацией по двум причинам: во-первых, возрастает вязкость таких растворов настолько, что затрудняет движение ионов, а, во-вторых, усиливается ассоциация ионов с образованием ионных пар, не обладающих зарядом, что приводит к уменьшению числа заряженных частиц.

Так как электролитическая диссоциация происходит под действием растворителя, его природа играет важную роль в этом процессе.

В растворах электролитов диссоциация происходит под влиянием полярных молекул растворителя. Силы электростатического взаимодействия и силы теплового движения молекул растворителя способствуют переводу ионов из кристалла в раствор. При этом в растворе ионы находятся в сольватированном состоянии (рис. 11.3). Кроме чисто электростатического взаимодействия, причиной диссоциации может служить способность молекул растворителя образовывать разного типа связи с частицами электролита. Например, молекулы воды обладают способностью образовывать водородные связи не только между собой, но и с молекулами электролита.

При этом вследствие перераспределения электронной плотности происходит диссоциация полярных молекул электролита. Например, процесс диссоциации молекулы  $HCl$  с образованием ионов гидроксония  $H_3O^+$  и  $Cl^-$  можно представить схемой



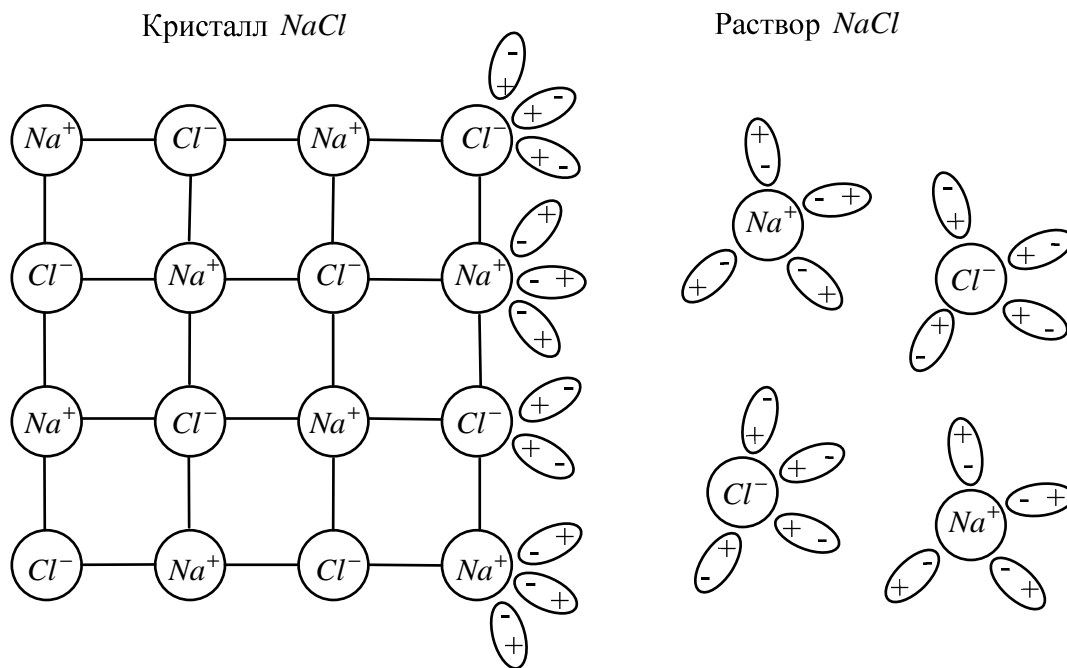


Рис. 11.3. Схема диссоциации кристаллических солей

Учитывая, что определяющим фактором в процессе диссоциации электролита является сольватация (гидратация в водных растворах), важно выявить характер влияния растворителя, заряда и радиуса иона на величину энергии сольватации. Как видно из **уравнения Борна**

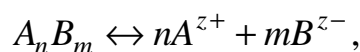
$$\Delta G_{\text{сольв.}} = -\frac{N(ze)^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (11.10)$$

процессу сольватации (уменьшению энергии Гиббса) способствуют увеличение заряда иона ( $ze$ ), уменьшение его радиуса ( $r$ ) и возрастание диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) растворителя.

Вода обладает высоким значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 81$ ) и поэтому относится к хорошим ионизирующим растворителям, способствующим процессу диссоциации электролитов.

Согласно теории Аррениуса электролитическая диссоциация является обратимым процессом, поэтому к ней применимы общие законы термодинамического равновесия.

Важной количественной характеристикой состояния электролита в растворе является константа диссоциации ( $K_d$ ). Так для электролита  $A_nB_m$ , диссоциирующего в растворе на ионы по схеме



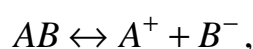
выражение для константы диссоциации  $K_d$  имеет вид

$$K_d = \frac{[A^{z+}]^n \cdot [B^{z-}]^m}{[A_n B_m]}, \quad (11.11)$$

где в квадратных скобках указаны равновесные концентрации соответствующих частиц.

Закон действующих масс в виде (11.11) справедлив только для слабых электролитов в их разбавленных растворах.

Установим взаимосвязь между степенью диссоциации  $\alpha$  некоторого слабого бинарного электролита  $AB$ , в растворе которого установилось равновесие



и константой его диссоциации  $K_d$ . Пусть концентрация электролита  $AB$  в растворе равна  $C$ , моль/дм<sup>3</sup>. Тогда в момент установления равновесия концентрации частиц в растворе будут равны (моль/дм<sup>3</sup>):  $[A^+] = \alpha \cdot C$ ,  $[B^-] = \alpha \cdot C$ ,  $[AB] = C - \alpha \cdot C = (1 - \alpha) \cdot C$ . Согласно закону действующих масс

$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Полученное уравнение

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (11.12)$$

отражает зависимость  $\alpha$  от  $C$ , т.к. при постоянной температуре  $K = const$ .

Для слабых электролитов  $\alpha \rightarrow 0$  и  $1 - \alpha \rightarrow 1$ .

Следовательно,  $K_d \cong \alpha^2 \cdot C$  или

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad (11.13)$$

Уравнения (11.12) и (11.13) являются математическим выражением **закона разбавления**, установленного В. Оствальдом (1888 г.): *степень диссоциации слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации*.

Если выполняется условие  $\frac{C}{K_d} \geq 100$ , то для расчета  $\alpha$  вместо формулы (11.12) используют формулу (11.13).

В отличие от разбавленных растворов слабых электролитов, которые по свойствам близки к идеальным, в растворах сильных электролитов увеличение степени диссоциации приводит к повышению концентрации ионов и усилению взаимодействия между ними. Подвижность ионов затрудняется, и это проявляется в кажущемся уменьшении их концентрации, что обуславливает неприменимость закона действующих масс при подстановке в него истинных концентраций растворов электролитов.

Льюис (1907 г.) предложил отклонения реальных растворов электролитов от свойств идеальных растворов учитывать с помощью *коэффициентов активности*, а концентрацию в выражении константы диссоциации (11.11) заменить на *активность*. Активность связана с концентрацией уравнением

$$a = \gamma \cdot C_B, \quad (11.14)$$

где  $\gamma$  – молярный коэффициент активности, т.к.  $C_B$  – молярная концентрация.

*Активность* – это величина, подстановка которой вместо концентраций в уравнение закона действующих масс делает его справедливым (для всех электролитов) при любых концентрациях.

Она не представляет какого-либо реального свойства вещества и отражает суммарно все возможные процессы в растворе, не раскрывая механизма взаимодействия частиц. Поэтому применение активности является всего лишь удобным приемом, позволяющим находить свойства любых растворов.

Таким образом, вместо выражения (11.11) получают

$$K_d = \frac{a_{A^{z+}}^n \cdot a_{B^{z-}}^m}{a_{A_n B_m}} \quad (11.15)$$

Константа диссоциации, рассчитанная по формуле (11.15), остается постоянной при всех концентрациях – это термодинамическая константа в отличие от концентрационной, выражаемой формулой (11.11).

Для расчета среднего коэффициента активности при невысоких концентрациях сильного электролита можно использовать уравнение Дебая – Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5 \cdot z^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}, \quad (11.16)$$

где  $z$  – заряд иона;  $I_c$  – ионная сила раствора.

Ионная сила раствора рассчитывается по формуле

$$I_c = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^k C_{Bi} \cdot z_i^2, \quad (11.17)$$

где  $C_{Bi}$  – молярная концентрация  $i$ -того иона;  $z_i$  – заряд  $i$ -того иона.

При расчете ионной силы необходимо учитывать все ионы сильных электролитов, находящихся в растворе.

Вкладом ионов слабых электролитов можно пренебречь по причине их малой концентрации.

Равновесия с участием электролитов могут устанавливаться как в гомофазных, так в гетерофазных системах. В первом случае такие равновесия называют *гомогенными*, а во втором – *гетерогенными ионными равновесиями*. К гетерогенным ионным равновесиям относят фазовые равновесия, при которых в одной из равновесных жидких фаз находятся ионы. Рассмотрим особенности гетерогенных ионных равновесий. Пусть в насыщенном водном растворе малорастворимого сильного электролита  $A_nB_m$  устанавливается равновесие между жидкой фазой и кристаллами этого электролита (рис. 11.4).

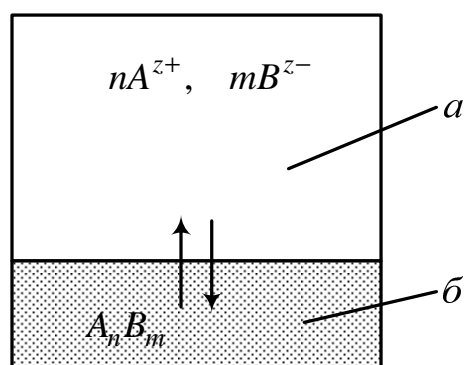
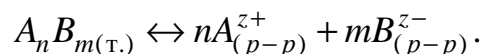


Рис. 11.4. Равновесие в системе осадок – раствор:

$a$  – насыщенный раствор электролита  $A_nB_m$ ;

$б$  – осадок (избыток кристаллов  $A_nB_m$ ).

Применим закон действующих масс к рассматриваемой равновесной системе



Для этой системы согласно (11.15)

$$K_d = \frac{a_{A^{z+}}^n \cdot a_{B^{z-}}^m}{a_{A_nB_m}}$$

Активность малорастворимого вещества  $A_nB_m$  в твердом состоянии является величиной постоянной, не зависящей от его количества, и поэтому  $a_{A_nB_m}$  переносим в левую часть уравнения. Тогда при  $T = const$

$$K_d \cdot a_{A_nB_m} = a_{A^{z+}}^n \cdot a_{B^{z-}}^m$$

Произведение  $K_d \cdot a_{A_nB_m}$  является постоянной величиной при  $T = const$ , обозначается  $PP$  и называется **произведением растворимости**

$$PP_{A_nB_m} = a_{A^{z+}}^n \cdot a_{B^{z-}}^m = f(T) \quad (11.18)$$

Следовательно, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение активностей его ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная.

Так как в насыщенном растворе труднорастворимого электролита его концентрация очень мала, активность образующихся ионов практически равна их равновесной концентрации, поэтому формулу (11.18) можно заменить следующей

$$PP_{A_nB_m} = [A^{z+}]^n \cdot [B^{z-}]^m \quad (11.19)$$

Если растворимость малорастворимого вещества  $A_nB_m$  равна  $S$  моль/дм<sup>3</sup>, тогда  $[A^{z+}] = nS$ ;  $[B^{z-}] = mS$ . После подстановки равновесных концентраций в формулу (11.19) получаем

$$PP = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{(n+m)} \quad (11.20)$$

Эта формула широко используется при практических расчетах.

При проведении реакций в растворе, в результате которых ожидается образование осадка труднорастворимого электролита, существуют определенные требования к выбору концентраций реагентов, называемые условием выпадения осадка. Осадок выпадает, если выполняется неравенство

$$\left(a_{A^{z+}}\right)^n \cdot \left(a_{B^{z-}}\right)^m > PP_{A_nB_m} \quad (11.21)$$

или при замене активностей на концентрации

$$\left(c_{A^{z+}}\right)^n \cdot \left(c_{B^{z-}}\right)^m > PP_{A_nB_m} \quad (11.22)$$

В противном случае образование осадка происходить не будет.

Появление в насыщенном растворе малорастворимого электролита  $A_nB_m$  другого хорошо растворимого сильного электролита, содержащего

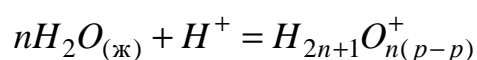
одноименные ионы  $A^{z+}$  или  $B^{z-}$ , приводит к понижению растворимости электролита  $A_nB_m$  в соответствии с принципом Ле Шателье (эффект одноименного иона). На практике это явление используется для увеличения полноты осаждения труднорастворимых веществ из растворов.

Необходимо также учитывать, что на растворимость малорастворимого электролита  $A_nB_m$  существенное влияние оказывает присутствие любого другого сильного электролита за счет изменения ионной силы раствора (эффект ионной силы или солевой эффект).

К *гомогенным ионным равновесиям* относят многочисленные кислотно-основные равновесия, а также равновесия, связанные с комплексообразованием, гидролизом и т.д.

**Кисотно-основные** или **протолитические равновесия** связаны с переносом ионов водорода  $H^+$  от одних частиц (молекул или ионов) к другим.

Уникальность иона водорода  $H^+$  состоит в том, что он фактически является элементарной частицей – протоном. Протон  $H^+$  – ядро атома водорода – имеет размер около 0,001 пм, в то время как размер других ионов может достигать 100 пм и более. Этим объясняется его высокая подвижность в различных средах и способность внедряться в электронные оболочки других атомов. Поэтому в любых растворах протон никогда не присутствует в свободном состоянии. Он, например, обладает большим сродством к молекулам воды

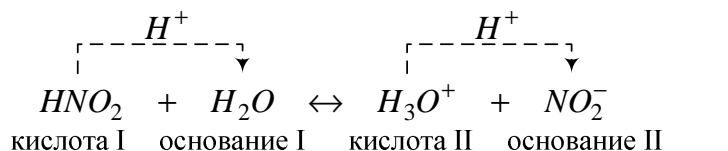


В результате в водном растворе образуется целый ряд ионов:  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$ ,  $H_9O_4^+$ , среди которых преобладают ионы  $H_9O_4^+$ . Продолжительность жизни этих ионов в воде очень мала, т.к. протоны постоянно мигрируют от одних молекул к другим. Обычно во всех реакциях для упрощения их записи вместо катиона  $H_9O_4^+$  и других используют только катион гидроксония (или сокращенно – катион оксония)  $H_3O^+$ .

Ионные равновесия с участием протонов положены в основу **протонной теории кислот и оснований Бренстеда – Лоури**. Согласно этой теории *кислота – любая водородсодержащая частица (молекула или ион), способная при взаимодействии с растворителем отдавать протон, т.е. быть донором протонов, а основание – любая частица (молекула или ион), способная при взаимодействии с растворителем присоединять протон, т.е. быть акцептором протонов.*

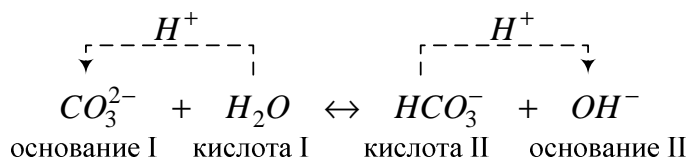


Процесс передачи протона от кислоты к основанию называется *протолизом*, а ионно-молекулярные равновесия – *протолитическими* или *кислотно-основными*. Кислоты и основания, участвующие в протолитических равновесиях, называются *протолитами*. В протолитическом равновесии всегда принимают участие две *сопряженные* кислотно-основные пары «кислота – основание». Например, в растворе  $HNO_2$  в результате протолиза устанавливается протолитическое равновесие



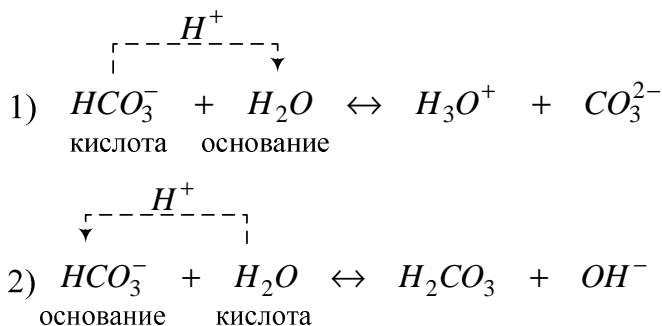
в котором принимают участие две сопряженные кислотно-основные пары:  $HNO_2 - NO_2^-$  и  $H_3O^+ - H_2O$ .

Кислотами и основаниями могут быть не только молекулы, но и ионы



Протолиты, обладающие способностью не только к присоединению, но и к отдаче протонов, называются *амфолитами*.

Например, ион  $HCO_3^-$  может участвовать в двух реакциях протолиза, выступая в первой в роли кислоты, а во второй – в роли основания

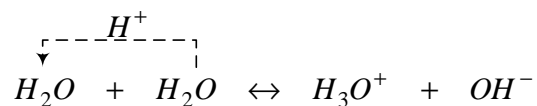


В качестве амфолитов могут выступать вода, почти все гидроанионы ( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HS^-$  и др.) и соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Растворители, способные участвовать в реакциях протолиза, называют протолитами или протонными растворителями. Являясь амфолитами, они способны самопроизвольно подвергаться слабой электролитической диссоциации или реакции автопротолиза. Этот процесс характеризуется

константой автопротолиза или ионным произведением растворителя. Так как наиболее распространенным протонным растворителем является вода, рассмотрим автопротолиз воды.

Автопротолиз воды – процесс эндотермический ( $\Delta H_{298}^{\circ} = +55,9$  кДж/моль) и может быть представлен уравнением



Константа этого протолитического равновесия в соответствии с законом действующих масс равна

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = f(T) \quad (11.23)$$

Равновесная концентрация  $[\text{H}_2\text{O}]$  в воде является величиной постоянной, т.к. вода относится к очень слабым электролитам и доля распавшихся на ионы молекул воды настолько мала, что практически не влияет на равновесную концентрацию недиссоциированной воды. Поэтому  $[\text{H}_2\text{O}]$  переносим в левую часть уравнения (11.23). Две константы  $K_c$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  объединяются в одну константу  $K_B = K_c [\text{H}_2\text{O}]$ .

Отсюда

$$K_B = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (11.24)$$

Величину  $K_B$  называют **ионным произведением воды** или *константой автопротолиза воды*.

При 298 К (25 °С)  $K_B = 10^{-14}$ .

Так как в чистой воде  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ , то равновесная концентрация каждого иона будет равна  $\sqrt{K_B} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Для удобства степенные выражения заменим логарифмическими функциями, имеющими специальные обозначения:  $-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$ ,  $-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}$ ,  $-\lg K_B = \text{p}K_B = 14$ . Символы pH и pOH называются **водородным** и **гидроксидным показателями**, а  $\text{p}K_B$  – показателем ионного произведения воды. Таким образом, выражение (11.24) при 298 К можно представить в виде

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (11.25)$$

Для чистой воды  $pH = 7$  и  $pOH = 7$ ; такая среда называется *нейтральной*. В *кислых* растворах  $[H_3O^+] > 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $pH < 7$ , а в *щелочных* растворах  $[H_3O^+] < 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $pH > 7$ .

В более концентрированных растворах возникает необходимость замены равновесных концентраций на активности

$$pH = -\lg a_{H_3O^+}, \quad (11.26)$$

$$pH = -\lg a_{OH^-}, \quad (11.27)$$

где  $a_{H_3O^+}$  и  $a_{OH^-}$  – активности ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ .

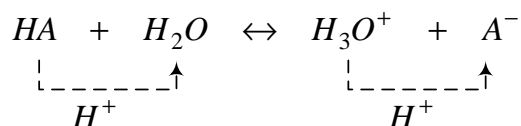
Сведения о pH растворов играют очень важную роль в химии, медицине, химической, пищевой, фармацевтической и других технологиях, в агрохимии и т.д. Поэтому очень важно уметь определять pH растворов. Точное определение pH производят с помощью специальных приборов – pH-метров, а для грубого определения применяют кислотно-основные индикаторы – вещества, способные изменять свою окраску при изменении pH.

К наиболее распространенным кислотно-основным индикаторам относятся фенолфталеин, метиловый оранжевый (сокращенно – метилоранж) и лакмус, которые следующим образом окрашивают раствор в кислой и щелочной среде:

Индикатор	Среда кислая (pH < 7)	Среда щелочная (pH > 7)
Фенолфталеин	Бесцветный	Красный
Лакмус	Красный	Синий
Метилоранж	Красный	Желтый

Способность кислот и оснований участвовать в протолитических равновесиях характеризуется константами кислотности (для кислот) и основности (для оснований).

Для протолитического равновесия с участием кислоты  $HA$  и воды



константа равновесия равна

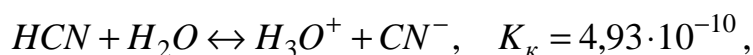
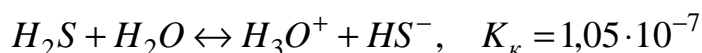
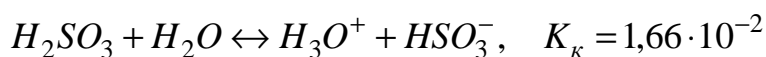
$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[H_2O] \cdot [HA]}$$

или с учетом постоянства  $[H_2O]$ –

$$K_c \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_\kappa \quad (11.28)$$

Константа  $K_\kappa$  называется **константой кислотности**, а  $pK_\kappa = -\lg K_\kappa$  – **показателем кислотности**. Она является функцией температуры – с увеличением температуры сначала возрастает, а затем убывает.

Величина константы кислотности характеризует силу кислоты. Чем больше значение  $K_\kappa$ , тем сильнее кислота  $HA$  в воде и тем слабее сопряженное основание  $A^-$ . Например, сравнивая константы кислотности для следующих протолитических равновесий



можно сделать вывод, что в водном растворе из рассмотренных более сильной кислотой будет сернистая ( $H_2SO_3$ ).

Сильные кислоты в разбавленном водном растворе практически полностью диссоциированы, т.е. протолиз с участием этих кислот можно считать необратимым. Значения  $[HA] \rightarrow 0$  и поэтому  $K_\kappa \rightarrow \infty$ .

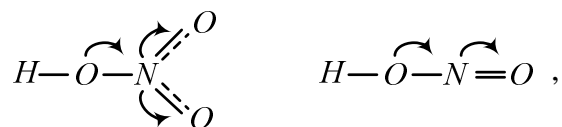
К сильным кислотам относятся галогенводородные кислоты ( $HI$ ,  $HBr$ ,  $HCl$ ), хлорная  $HClO_4$ , хлорноватая  $HClO_3$ , марганцовая  $HMnO_4$ , селеновая  $H_2SeO_4$ , серная  $H_2SO_4$ , азотная  $HNO_3$ , гексафторкремневая  $H_2[SiF_6]$ , тетрафторборная  $H[BF_4]$  и др. К сильным кислотам принадлежит также ион  $[H_3O^+]$ , для которого  $K_\kappa = 55,35$ .

К слабым кислотам обычно относят уксусную  $CH_3COOH$ , циановодородную  $HCN$ , фтороводородную  $HF$ , угольную  $H_2CO_3$ , пероксид водорода  $H_2O_2$ , хлорноватистую  $HClO$ , азотистую  $HNO_2$  и др. На данном этапе изучения химии к слабым кислотам мы будем относить также некоторые кислоты средней силы, например,  $H_2SO_3$ ,  $H_3PO_4$ .

Для предсказания силы кислородсодержащих кислот, представляемых общей формулой  $\text{Э}O_m(\text{OH})_n$ , используют **правило Полинга**, согласно которому сильными являются кислоты, если  $m \geq 2$ . Например, для азотной

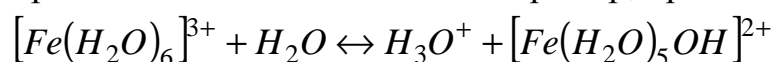
кислоты  $NO_2(OH)$   $m=2$  и она является сильной, а для азотистой кислоты  $NO(OH)$   $m=1$ , поэтому она слабая кислота.

Правило Полинга можно объяснить с позиции возникновения индукционного эффекта в молекулах кислородсодержащих кислот. Например, в молекулах  $HNO_3$  и  $HNO_2$ , как показано на схемах



смещение электронной плотности от атома азота к атомам кислорода вызывает соответственно смещение электронной плотности от гидроксильной группы, что ослабляет связь  $O-H$  и тем самым способствует разрыву этой связи. Поэтому чем меньше гидроксильных групп и больше атомов кислорода, образующих связь только с элементом Э в молекуле  $ЭO_m(OH)_n$ , тем сильнее кислота.

Кислотные свойства в водных растворах проявляют также гидратированные многозарядные катионы металлов. Например, протолизу



отвечает константа кислотности  $K_k = 6,76 \cdot 10^{-3}$ , которая больше констант кислотности таких кислот, как  $HNO_2$ ,  $HF$  и др. С увеличением заряда катиона кислотные свойства усиливаются, т.к. происходит упрочнение связи  $M-O$  и ослабление связи  $O-H$  в молекулах воды, входящих в гидратную оболочку иона. По этой причине аквакатион  $[Ce(H_2O)_6]^{4+}$  проявляет уже сильнокислотные свойства ( $K_k = 6,61$ ).

Проводя классификацию кислот по их силе, необходимо учитывать природу растворителя. Кислоты, сильные в водных растворах, могут быть слабыми в других растворителях. Например, в 100 %-ной уксусной кислоте (растворитель) все кислоты, являющиеся в воде сильными, становятся слабыми.

Протолиз оснований характеризуется константой основности. Для протолитического равновесия



константа основности равна

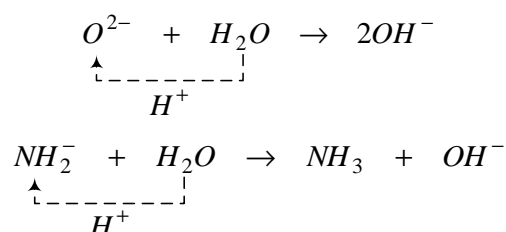
$$K_o = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \quad (11.29)$$

или показатель основности  $pK_o = -\lg K_o$ .

Чем больше значение  $K_o$  и меньше  $pK_o$ , тем сильнее данное основание  $A^-$ .

К сильным основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, гидроксид таллия (I), а также ионы  $OH^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $O^{2-}$ .

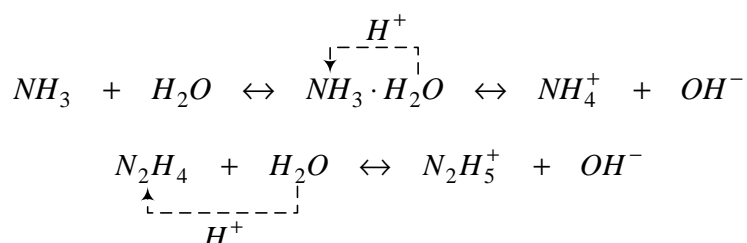
Ионы  $NH_2^-$  и  $O^{2-}$  подвергаются в водном растворе почти мгновенному протолизу



Например, для иона  $O^{2-}$   $pK_o \approx -10$ , поэтому в водном растворе его трудно обнаружить.

К слабым основаниям в водных растворах относятся  $NH_3 \cdot H_2O$ , гидразин, гидроксидамин, катионы типа  $MeOH^{z+}$ , а также некоторые органические азотсодержащие соединения.

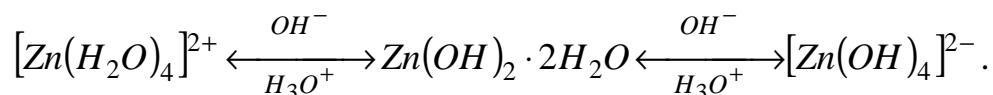
Протолиз азотсодержащих оснований протекает благодаря наличию у азота неподеленной электронной пары в соответствии с реакциями



Особое положение среди оснований занимают малорастворимые гидроксиды металлов ( $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$  и др.). Они не могут быть отнесены ни к слабым, ни к сильным основаниям.

Это связано с тем, что их водные растворы являются очень разбавленными, поэтому гидроксиды в них подвергаются полной диссоциации, но при этом концентрация  $OH^-$ -ионов крайне мала.

Гидроксиды некоторых металлов в водных растворах могут проявлять как основные, так и кислотные свойства. Например, кислотные свойства гидроксида цинка можно представить схемой



В кислой среде равновесие сдвигается влево, а в щелочной – вправо. Таким образом,  $Zn(OH)_2$  относится к амфолитам (амфотерным гидроксидам).

Рассмотрим основные закономерности изменения характера ионизации гидроксидов в растворе в зависимости от положения элемента в периодической системе Д.И. Менделеева на примере элементов 3-го периода (табл. 11.2).

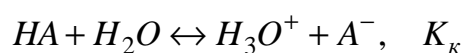
Таблица 11.2

Кислотно-основные свойства гидроксидов элементов 3-го периода

Элемент	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>
Степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ионный радиус, нм	0,098	0,078	0,057	0,039	0,034	0,029	0,026
Формула гидроксида	<i>NaOH</i>	<i>Mg(OH)<sub>2</sub></i>	<i>Al(OH)<sub>3</sub></i>	<i>H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></i>	<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>HClO<sub>4</sub></i>
Кислотно-основные свойства	Сильное основание	Слабое основание	Амфотерный гидроксид	Слабая кислота	Кислота средней силы	Сильная кислота	Очень сильная кислота

Как видно из таблицы, по мере увеличения степени окисления и уменьшения ионного радиуса в периоде слева направо возрастает объемная плотность формального заряда иона  $\mathcal{E}^{z+}$ , что приводит к усилению его поляризующего действия. В результате происходит перераспределение электронной плотности между связями  $\mathcal{E}-O$  и  $O-H$ , причем прочность связи  $\mathcal{E}-O$  возрастает, а прочность связи  $O-H$  уменьшается. Это приводит к ослаблению основных и усилению кислотных свойств в периоде. В группах сверху вниз ионный радиус возрастает, и при одинаковом заряде иона  $\mathcal{E}^{z+}$  происходит усиление основных свойств и ослабление кислотных. Например, *FrOH* более сильное основание, чем *LiOH*, а *H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>* более сильная кислота, чем *H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>*.

Для сопряженных кислотно-основных пар соотношение констант  $K_K$  и  $K_O$  определяется при рассмотрении протолитических равновесий



$$K_K = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]};$$



$$K_O = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}.$$

Произведение константы кислотности ( $K_{\kappa}$ ) и константы основности ( $K_o$ ) равно

$$K_{\kappa} \cdot K_o = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-],$$

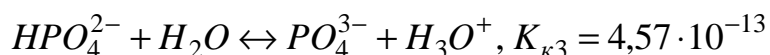
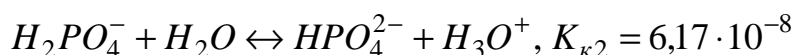
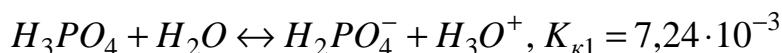
т.е.

$$K_{\kappa} \cdot K_o = K_B \quad (11.30)$$

Соотношение (11.30) дает возможность рассчитывать неизвестную константу по известной. При 298 К  $K_B = 10^{-14}$  и тогда

$$K_{\kappa} = \frac{10^{-14}}{K_o} \quad (11.31)$$

Если протолит может участвовать в передаче нескольких протонов (многоосновные кислоты, многокислотные основания, многозарядные гидратированные катионы), то протолит протекает по ступеням. Для каждой ступени существует константа кислотности или основности. Причем для каждой последующей ступени ее величина уменьшается. Например, протолитическое равновесие с участием  $H_3PO_4$  включает три ступени



На протолитическое равновесие существенное влияние оказывает растворитель, особенно если он сам непосредственно участвует в переносе протонов. При этом чем сильнее основные свойства растворителя, тем сильнее он акцептирует протон, а значит, больше значение константы кислотности протолита и сильнее его кислотные свойства. Например,  $H_3CN$  в воде слабая кислота, а в жидком  $NH_3$ , наоборот, – сильная. В жидком аммиаке сильными являются и  $H_2S$ , и  $CH_3COOH$ , и другие слабые (в воде) кислоты. Кислоты, сильные в водном растворе, остаются сильными и в жидком аммиаке. Таким образом, в жидком аммиаке происходит выравнивание силы кислот. Растворители, в которых происходит выравнивание силы кислот и оснований, называются *нивелирующими*, а растворители, в которых происходит усиление различия в силе кислот и оснований, – *дифференцирующими*. Например, в воде кислоты  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2SO_4$  – сильные, а в ацетонитриле сильной из перечисленных кислот



является только  $HClO_4$ , остальные – слабые. Это явление широко используется, например, в аналитической химии при титровании смеси кислот.

Для поддержания в растворе постоянного значения рН часто используют смеси слабых кислот или слабых оснований с их солями, получивших название **буферных смесей**. Величина рН в таких системах зависит от константы диссоциации слабого электролита и от соотношения концентраций его и его соли. Например, в растворе, содержащем слабую кислоту  $HA$  и ее соль  $BA$ , являющуюся сильным электролитом, протолитическое равновесие



сильно смещено влево из-за влияния одноименного аниона  $A^-$ , образующегося при диссоциации соли  $BA$ . Поэтому равновесная концентрация  $[A^-] \approx C_{соли}$ , а  $[HA] = C_{кислоты}$  и тогда

$$K_k = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \approx \frac{[H_3O^+] \cdot C_{соли}}{C_{кислоты}},$$

или

$$[H_3O^+] = K_k \cdot \frac{C_{кислоты}}{C_{соли}},$$

откуда

$$pH = pK_k + \lg \frac{C_{соли}}{C_{кислоты}} \quad (11.32)$$

Подобным образом может быть установлена зависимость  $[OH^-]$  и рОН в растворе слабого основания  $BOH$  и его соли  $BA$  от константы основности

$$pOH = pK_o + \lg \frac{C_{соли}}{C_{основания}} \quad (11.33)$$

или

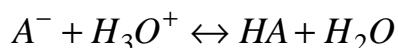
$$pH = 14 - pK_o - \lg \frac{C_{соли}}{C_{основания}} \quad (11.34)$$

Уравнения (11.32) и (11.33) являются приближенными и выполняются в тех случаях, когда концентрации соли и кислоты (или основания) значительно превосходят  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$ .

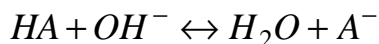
Растворы слабых кислот или оснований с их солями, сохраняющие постоянное значение рН, называются **буферными растворами**. Они проявляют буферное действие при значениях  $\frac{C_{соли}}{C_{кислоты}}$  (или  $\frac{C_{соли}}{C_{основания}}$ ), лежащих в пределах от 0,1 до 10.

Основным свойством буферных растворов является малая чувствительность их рН к разбавлению, т.к.  $K_K$  и  $K_O$  не зависят от концентрации в разбавленных растворах, а отношение  $\frac{C_{соли}}{C_{кислоты}}$  (или  $\frac{C_{соли}}{C_{основания}}$ ) остается при этом постоянной величиной. Кроме того, рН таких растворов изменяется незначительно при добавлении к ним умеренных количеств сильной кислоты или щелочи, что объясняется связыванием избыточных количеств ионов  $H_3O^+$  или  $OH^-$  в ходе протолита. Например, в буферном растворе, содержащем слабую кислоту  $HA$  и ее соль  $BA$ , это связывание осуществляется в ходе реакций:

1) при добавлении сильной кислоты



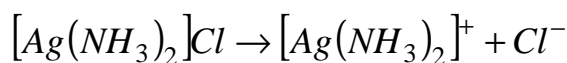
2) при добавлении щелочи



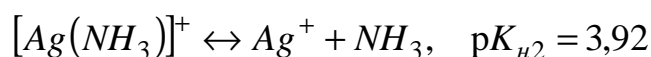
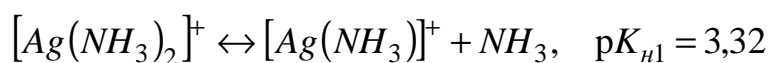
Буферные растворы играют большую роль в регулировании процессов жизнедеятельности в организмах животных, растений, а также в технологических процессах и научных исследованиях.

Среди веществ, обладающих свойствами электролитов, важное место занимают комплексные соединения. В своих растворах эти соединения могут подвергаться различным превращениям, определяемым их природой, природой растворителя и внешними условиями: электролитической диссоциации, реакциями замещения лигандов, протолита и т.д.

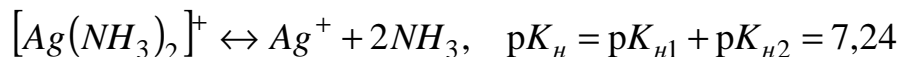
При растворении в воде комплексных соединений-электролитов происходит их полная диссоциация на внешнесферные и комплексные ионы, например



Образующиеся комплексные ионы ведут себя подобно слабым электролитам – подвергаются обратимой электролитической диссоциации. Этот процесс происходит ступенчато. Число ступеней определяется количеством лигандов, входящих в состав иона. Состояние равновесия для каждой ступени характеризуется в соответствии с законом действующих масс **константой нестойкости**  $K_n$  или ее показателем  $pK_n$



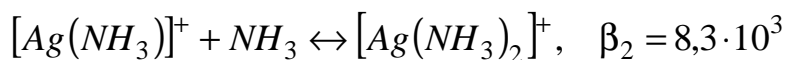
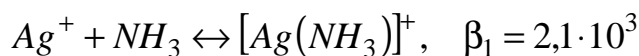
При суммировании этих уравнений показатели ступенчатых констант нестойкости складываются, а сами константы перемножаются



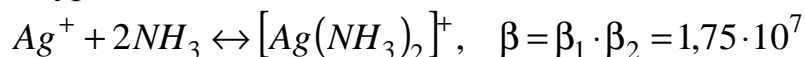
Для данного процесса общая константа нестойкости равна

$$K_n = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

Применяется и другой способ количественного описания равновесий в растворах с участием комплексных соединений. В этом случае рассматривается реакция образования комплексного соединения, например



или суммарное уравнение



Константы  $\beta_1$  и  $\beta_2$  называются *ступенчатыми константами* образования, а константа  $\beta$  – *общей константой образования* комплекса, которая связана с константой нестойкости соотношением

$$\beta = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{1}{K_n} \quad (11.35)$$

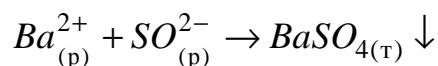
Чем больше значение  $\beta$  и меньше  $K_n$ , тем более устойчивым является комплексный ион в растворе.

Химические реакции в растворах с участием электролитов протекают обычно с большой скоростью с образованием продуктов, отличающихся от исходных реагентов либо меньшей растворимостью, либо меньшей степенью диссоциации. Все эти процессы сопровождаются убылью энергии Гиббса.

Рассмотрим четыре типичных случая обменных реакций в растворах электролитов, равновесия которых сильно смещены в сторону продуктов реакции:

1. *Реакции, идущие с образованием осадка*, например, при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия образуется осадок сульфата бария:  $BaCl_{2(p)} + Na_2SO_{4(p)} = BaSO_{4(т)} \downarrow + 2NaCl_{(p)}$

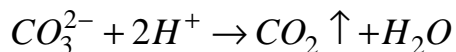
Сущность этого процесса выражает ионно-молекулярное уравнение



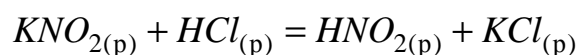
2. Реакции, сопровождающиеся образованием газообразных (легколетучих) веществ, например, при взаимодействии растворов карбоната натрия и соляной кислоты выделяется углекислый газ



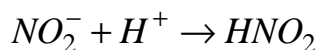
или в молекулярно-ионной форме



3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов, например, при прибавлении к раствору нитрита калия соляной кислоты происходит обменная реакция

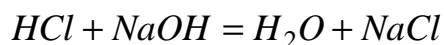


или

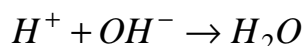


В растворах сильные кислоты (или сильные основания) вытесняют слабые кислоты (или слабые основания) из их солей. Это правило необходимо учитывать при выборе реагентов для реакций в растворах.

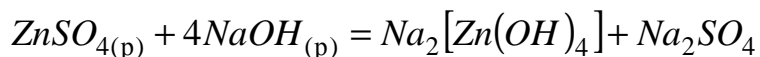
К реакциям, протекающим в растворе с образованием слабого электролита, относятся также реакции нейтрализации сильных кислот и оснований, в результате которых образуется слабый электролит – вода, например



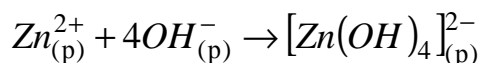
или



4. Реакции, идущие с образованием комплексных ионов, например, при добавлении к раствору сульфата цинка концентрированного раствора гидроксида натрия происходит реакция



или

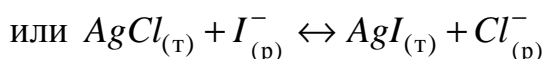
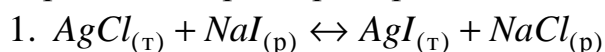


Реакции с образованием комплексных ионов протекают практически необратимо вследствие их слабой диссоциации.

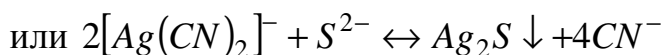
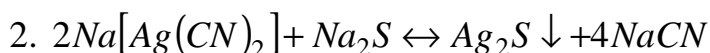
Таким образом, обменные реакции в растворах являются обычно реакциями между ионами и практически идут необратимо до конца в тех случаях, когда в качестве продуктов образуются либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соединения (слабые

электролиты или комплексные ионы). Это правило (правило Бертолле) позволяет точно предсказывать направления протекания реакций в растворах электролитов в случае реализации только одной из четырех рассмотренных типов. На практике часто приходится сталкиваться с более сложными процессами, когда в растворе имеет место комбинация нескольких типов обменных реакций. Многие реакции могут сопровождаться одновременным образованием и малорастворимых веществ, и слабых электролитов, и комплексных ионов. Кроме того, возможны случаи, когда одновременно и среди исходных реагентов, и среди продуктов присутствуют малорастворимые вещества, слабые электролиты, комплексные ионы.

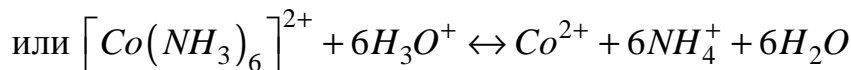
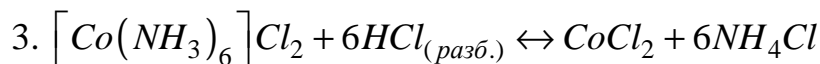
В этих случаях заключение о направлении протекания процесса можно сделать на основании сопоставления таких характеристик, как константы кислотности (основности), произведения растворимости, константы нестойкости (образования) комплексных ионов, а также необходимых расчетов с учетом концентрации веществ, ионной силы, активностей и т.д. Рассмотрим некоторые примеры:



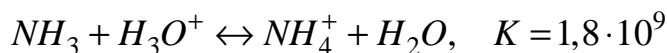
Слева и справа в уравнении реакции присутствуют труднорастворимые вещества  $AgCl$  и  $AgI$ , но т.к.  $ПП(AgI) < ПП(AgCl)$  равновесие смещено в сторону образования менее растворимого соединения  $AgI$  ( $ПП_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ,  $ПП_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ).



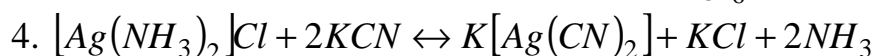
Разрушение комплексного иона  $[Ag(CN)_2]^-$  в растворе произойдет, если будет выполнено условие  $C_{Ag^+} \cdot C_{S^{2-}} > ПП(Ag_2S)$ . Следовательно, вначале необходимо рассчитать концентрации ионов  $Ag^+$  в растворе  $Na[Ag(CN)_2]$ , используя константу нестойкости для иона  $[Ag(CN)_2]^-$ , а затем произведение концентраций  $Ag^+$  и  $S^{2-}$  и сравнить с  $ПП(Ag_2S)$ . В некоторых случаях, когда произведение растворимости существенно меньше константы нестойкости, прогноз о возможности разрушения комплекса можно основывать на их сравнении. В данном случае  $ПП(Ag_2S) = 4 \cdot 10^{-52}$ , а  $K_n([Ag(CN)_2]^-) = 8 \cdot 10^{-23}$  и поэтому осадок  $Ag_2S$  выпадает.



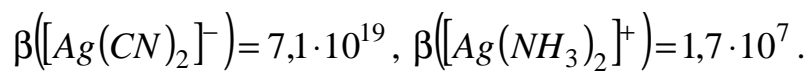
Действием сильных кислот амминокомплексы могут разрушаться вследствие связывания аммиака с образованием прочного иона аммония



Процесс протекает слева направо, т.к.  $\beta([Co(NH_3)_6]^{2+}) = 2,5 \cdot 10^4 \ll \ll 1,8 \cdot 10^9$ , а значит образование иона  $NH_4^+$  значительно предпочтительнее, чем образование комплексного иона  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ .



Реакция протекает слева направо, т.к. ион  $[Ag(CN)_2]^-$  значительно прочнее иона  $[Ag(NH_3)_2]^+$ . Об этом свидетельствуют константы их образования



Таким образом, процессы, протекающие в растворах электролитов, отличаются сложностью и многообразием. С увеличением концентрации электролитов возрастают трудности, связанные с учетом различных факторов, влияющих на свойства растворов. Более подробно эти проблемы будут рассмотрены при изучении физической и аналитической химии.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Что является мерой способности веществ проводить электрический ток?
3. Чем отличается удельная электрическая проводимость от молярной электрической проводимости? В каких единицах они измеряются? Нарисуйте графики их зависимости от молярной концентрации.
4. Что показывает изотонический коэффициент? Как его можно рассчитать?
5. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса.

6. Установите связь между степенью диссоциации и изотоническим коэффициентом.

7. Как изменяется степень диссоциации с разбавлением раствора слабого электролита?

8. Какие экспериментальные факты свидетельствуют о характере изменения степени диссоциации с изменением концентрации электролита?

9. Что понимают под «кажущейся степенью диссоциации»? В чем причина ее появления?

10. Какова роль растворителя в процессе диссоциации электролита?

11. Как можно оценить энергию сольватации ионов в растворе?

12. Что характеризует константа диссоциации?

13. Установите связь между степенью диссоциации и константой диссоциации электролита.

14. Сформулируйте закон разбавления Оствальда.

15. Чем отличается активность от концентрации?

16. Как рассчитываются коэффициенты активности?

17. Чем отличаются гомогенные ионные равновесия от гетерогенных?

18. Что такое произведение растворимости? Установите связь между растворимостью и произведением растворимости.

19. В каком случае при проведении реакции в растворе с участием электролитов выпадает осадок?

20. Какие равновесия называются протолитическими?

21. В чем особенность поведения иона  $H^+$  в водном растворе? Какие частицы при этом образуются?

22. Дайте определение кислоты и основания при протолитизе. Приведите примеры.

23. Какие вещества называются амфолитами? Приведите примеры.

24. Что такое автопротолиз? Покажите на примере воды.

25. Что такое ионное произведение воды? Что такое  $pH$  и  $pOH$ ? Какова связь между ними?

26. Как определяется  $pH$  раствора?

27. Приведите примеры кислотно-основных индикаторов. Как они изменяют окраску в зависимости от  $pH$ ?

28. Что характеризует константа кислотности?

29. Приведите примеры сильных и слабых кислот.

30. В чем смысл правила Полинга? Как можно обосновать это правило?

31. Что характеризует константа основности?

32. Приведите примеры сильных и слабых оснований, амфолитов.
33. Как влияют степень окисления и условный ионный радиус на кислотно-основные свойства гидроксидов в периодах и группах? Почему?
34. Покажите взаимосвязь между  $K_k$  и  $K_o$ .
35. На чем основано разделение растворителей на нивелирующие и дифференцирующие?
36. Какие растворы называются буферными? Приведите примеры для расчета рН в буферных смесях.
37. Почему буферные растворы малочувствительны к разбавлению и прибавлению малых количеств сильной кислоты или сильного основания?
38. Какие процессы характеризуют константы нестойкости и константы образования комплексных ионов? Какая взаимосвязь между ними?
39. В каких случаях реакции в растворах электролитов идут практически до конца?
40. Приведите примеры реакций обмена в растворах.



## ТЕМА 12

### ГИДРОЛИЗ ВЕЩЕСТВ

В растворах могут протекать обменные реакции между растворителем и растворенным веществом, которые обычно сопровождаются образованием слабодиссоциирующих или труднорастворимых веществ. Такие реакции между составными частями растворителя и растворенного вещества называются *солюлизом*. В водных растворах процесс взаимодействия вещества с водой без изменения степеней окисления элементов, образующих данную систему, получил название *гидролиз*. Гидролизу могут подвергаться различные химические соединения, относящиеся к классам солей, углеводов, белков, жиров, эфиров и т.д.

В неорганической химии обычно встречаются два вида гидролиза: *гидролиз солей* и *гидролиз солеподобных (солеобразных) бинарных соединений* (карбиды, нитриды, фосфиды, сульфиды и др.), а также *ковалентных галогенидов некоторых металлов и неметаллов* ( $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $PCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $BCl_3$  и др.).

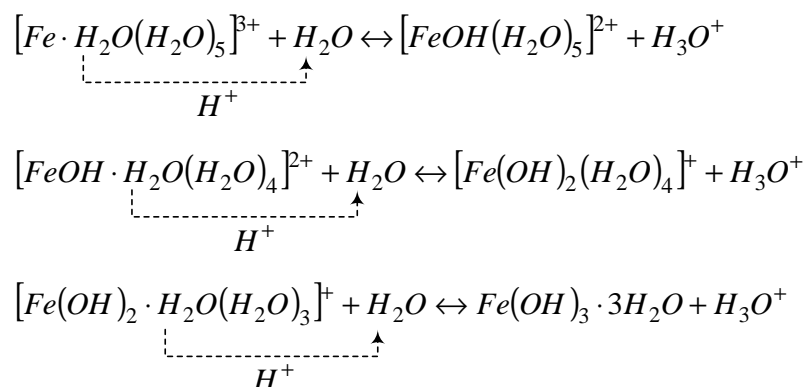
*Гидролиз солей* происходит в тех случаях, когда ионы, образующиеся при электролитической диссоциации соли (катион, анион или одновременно катион и анион) участвуют в образовании малодиссоциированных соединений или более сложных малодиссоциированных ионов, способных к самостоятельному существованию в растворе.

Гидролиз солей включает две основные стадии: *полную электролитическую диссоциацию соли* на ионы и последующий *протолиз либо аниона (основания), либо аквакатиона (кислота)*, включая и катион аммония.

В качестве механизма второй стадии гидролиза соли можно рассматривать проявление поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой. Чем сильнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз.

Гидратная оболочка катионов образуется в результате донорно-акцепторного взаимодействия между катионом, имеющим свободные орбитали (акцепторы электронных пар), и атомами кислорода молекул воды, имеющими две свободные электронные пары (доноры электронных пар). Так как катионы обладают зарядом, их поляризующее воздействие на молекулы воды гидратной оболочки проявляется тем сильнее, чем больше их заряд и меньше радиус. В результате связь  $H-OH$  в молекуле воды

вследствие смещения электронной плотности к катиону ослабевает и протон может участвовать в протолитическом процессе, например



По мере уменьшения заряда катиона в ходе гидролиза от +3 до +1 его поляризующее воздействие на молекулы воды гидратной оболочки ослабевает и поэтому процесс гидролиза резко затухает на каждой последующей ступени.

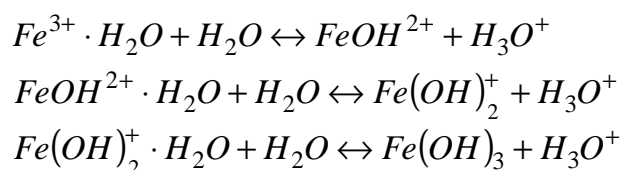
Анионы связаны с молекулами воды гидратной оболочки водородной связью. Сильное влияние аниона на воду гидратной оболочки может привести к перераспределению электронной плотности таким образом, что слабая водородная связь трансформируется в ковалентную связь водорода с анионом, а  $OH$ -группа молекулы воды превратится при этом в ион  $OH^-$ . Активность аниона  $B^{n-}$  по отношению к молекулам воды гидратной оболочки будет тем значительнее, чем больше модуль заряда аниона и меньше его радиус, т.е. чем выше его поляризующая способность.

В зависимости от силы поляризующего влияния катиона и аниона на молекулы воды гидролиз будет протекать с разной интенсивностью. Кроме этого необходимо учитывать также особенности электронного строения катионов и анионов.

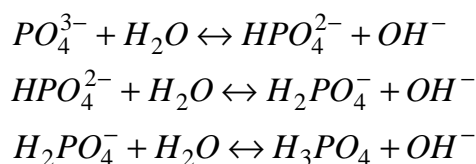
Например, катионы d-элементов подвергаются более сильному гидролизу по сравнению с другими ионами, имеющими такие же заряды и радиусы. Это связано с тем, что ядра d-элементов слабее экранируются d-электронами.

Для упрощения уравнений гидролиза обычно гидратную оболочку полностью не указывают и тогда уравнения гидролиза в ионно-молекулярной форме имеют следующий вид:

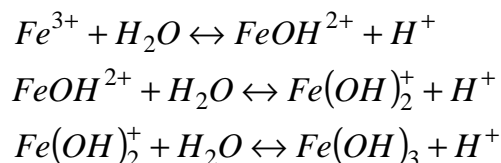
1) для катиона



2) для аниона



Для катионов используют еще более простую запись



Однако такая запись, во-первых, не отражает факт участия молекул гидратной оболочки в процессе гидролиза, во-вторых, не отражает состояние протона  $H^+$  в растворе.

Как видно из приведенных уравнений гидролиза, в ходе его протекания в растворе изменяется соотношение концентраций ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ . При гидролизе с участием катиона в растворе накапливаются ионы  $H_3O^+$ , что приводит к подкислению раствора ( $pH < 7$ ), а при гидролизе с участием анионов накапливаются ионы  $OH^-$  и раствор подщелачивается ( $pH > 7$ ). Таким образом, в процессе гидролиза изменяется реакция среды, что и свидетельствует о его протекании. Если гидролиз не протекает, среда остается нейтральной ( $pH = 7$ ).

Количественно гидролиз характеризуется *степенью гидролиза*  $\alpha$  и *константой гидролиза*  $K_{гидр.}$ . Первая величина представляет собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул, т.е.

$$\alpha = \frac{N_{гидр.}}{N_o} = \frac{C_{гидр.}}{C_o}, \quad (12.1)$$

где  $N_{гидр.}$  и  $C_{гидр.}$  – число молекул и концентрация гидролизованной части вещества;  $N_o$  и  $C_o$  – исходное число молекул и исходная концентрация вещества.

Константа гидролиза  $K_{гидр.}$  характеризует равновесие гидролиза, которое для соли  $BA$  можно представить уравнением



Согласно закону действующих масс константа равновесия этой реакции равна

$$K = \frac{[BOH][HA]}{[BA][H_2O]} \quad (12.2)$$

Так как  $[H_2O]$  в разбавленных растворах можно считать постоянной величиной, то и произведение  $K \cdot [H_2O]$  также будет постоянным. Эту величину называют константой гидролиза. Следовательно,

$$K_{гидр.} = \frac{[BOH][HA]}{[BA]} = f(T) \quad (12.3)$$

Если  $HA$  – слабая кислота, а  $BOH$  сильное основание (сильный электролит), то уравнение гидролиза соли  $BA$  (сильный электролит) в ионно-молекулярной форме будет иметь вид



или после сокращения



Формула (12.3) для этого случая примет вид

$$K_{гидр.} = \frac{[HA]}{[A^-]} [OH^-] \quad (12.4)$$

Или с учетом выражения для константы кислотности слабой кислоты  $HA$

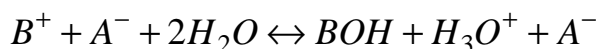
$$K_{к(HA)} = \frac{[A^-]}{[HA]} [H_3O^+],$$

ионного произведения воды  $K_B = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$  и соотношения  $K_B = K_{к} \cdot K_o$  получаем уравнение, связывающее константу гидролиза с ионным произведением воды  $K_B$  и константой кислотности  $K_{к}$  и константой основности  $K_o$

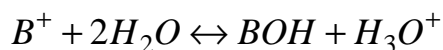
$$K_{гидр.} = \frac{[HA] \cdot K_B}{[A^-] \cdot [H_3O^+]} = \frac{K_B}{K_{к(HA)}} = K_o \quad (12.5)$$

Следовательно, константа гидролиза в данном случае совпадает с константой основности для сопряженной пары  $A^- / HA$ .

Если  $BOH$  – слабое основание, а  $HA$  – сильная кислота (сильный электролит), то уравнение гидролиза соли  $BA$  (сильный электролит) в ионно-молекулярной форме примет вид



или после сокращения



Поэтому

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[BOH][H_3O^+]}{[B^+]}$$

и после преобразований с учетом уравнений  $K_{o(BOH)} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$ ,  $K_B = [H_3O^+][OH^-]$  и  $K_B = K_K \cdot K_o$ , получаем выражение, связывающее  $K_{\text{гидр.}}$ ,  $K_o$ ,  $K_B$  и  $K_K$

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[BOH] \cdot K_B}{[B^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_B}{K_{o(BOH)}} = K_K \quad (12.6)$$

Из формулы (12.6) следует, что константа гидролиза аквакатиона  $B^+(H_2O)_x$  совпадает с его константой кислотности.

Если при гидролизе образуются слабое основание и слабая кислота, то формулу (12.3) можно преобразовать, используя уравнения

$$K_{K(HA)} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]},$$

$$K_{o(BOH)} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]},$$

$$K_B = [H_3O^+][OH^-].$$

В результате получаем

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_B}{K_{K(HA)} \cdot K_{o(BOH)}} \quad (12.7)$$

Из равенств (12.5), (12.6), (12.7) следует важный вывод: *чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает.*

Степень гидролиза связана с константой гидролиза уравнением

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{соли}}}{1 - \alpha} \quad (12.8)$$

Если выполняется условие  $\frac{C_{\text{соли}}}{K_{\text{гидр.}}} \geq 10^2$ , то вместо формулы (12.8)

можно использовать упрощенный ее вариант

$$K_{\text{гидр.}} \approx \alpha^2 \cdot C_{\text{соли}} \quad (12.9)$$

Отсюда

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C_{\text{соли}}}} \quad (12.10)$$

Рассмотрим поведение в водном растворе солей различного типа.

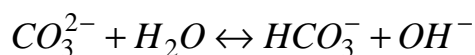
1. *Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой.*

У таких солей катионы и анионы имеют небольшие заряды и значительные размеры. Их поляризующее влияние на молекулы воды невелико, поэтому взаимодействие соли с водой практически не происходит. Следовательно, *соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются, поэтому растворы таких солей практически нейтральны (рН ~ 7)*. Это относится, например, к солям, образованным гидроксидами щелочных металлов, а также  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TlOH}$  и сильными кислотами:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и др.

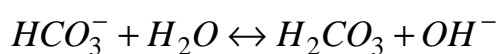
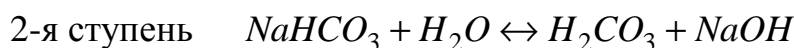
2. *Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой.*

Катионы таких солей, как и в предыдущем случае, обладая большим радиусом и малым зарядом, не оказывают значительного влияния на воду и поэтому в гидролизе не участвуют. Анионы же, входящие в состав этих солей, обладают значительной донорной активностью и поэтому проявляют повышенное сродство к протону. К таким анионам относятся  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$  и др.

В ходе гидролиза с участием перечисленных анионов образуются слабодиссоциирующие частицы (ионы и молекулы) и ионы  $\text{OH}^-$ , обуславливающие щелочную среду раствора ( $\text{pH} > 7$ ). Например, гидролиз  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  может быть представлен следующими уравнениями в молекулярной и ионно-молекулярной формах, отражающих ступенчатый характер гидролиза соли:



$$K_{\text{гидр.}(1)} = \frac{K_B}{K_{\text{к}2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$



$$K_{\text{гидр.}(2)} = \frac{K_B}{K_{\text{к}1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

Сравнение  $K_{гидр.(1)}$  и  $K_{гидр.(2)}$  показывает, что гидролиз на каждой последующей ступени протекает значительно слабее, чем на предыдущей ( $K_{гидр.(1)} \gg K_{гидр.(2)}$ ).

Гидролиз солей слабой кислоты и сильного основания будет проходить тем интенсивнее, чем слабее кислота, т.е. чем меньше ее константа кислотности.

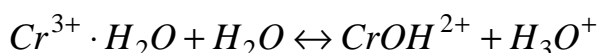
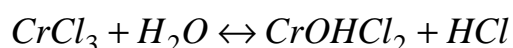
### 3. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой.

В состав таких солей входят анионы, являющиеся слабыми донорами электронов, а значит, обладающие низким сродством к протону, и катионы, обладающие значительной поляризующей способностью.

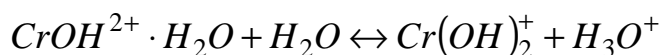
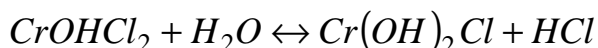
Поэтому в процессе гидролиза будут принимать участие только катионы. К таким катионам относятся  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др.

Гидролиз с участием перечисленных катионов сопровождается образованием слабодиссоциирующих частиц (ионов и молекул) и ионов  $H_3O^+$ , создающих кислую среду в растворе ( $pH < 7$ ). Причем чем больше заряд катиона и меньше его радиус, тем сильнее гидролиз и меньше pH. Например, гидролиз  $CrCl_3$  может быть представлен следующими уравнениями в молекулярной и ионно-молекулярной формах, отражающих ступенчатый характер гидролиза соли:

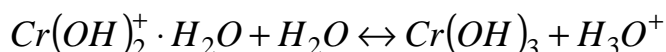
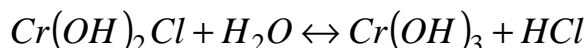
1-я ступень



2-я ступень



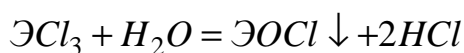
3-я ступень



Об интенсивности гидролиза солей можно судить, сравнивая радиусы и заряды их катионов. Например,  $r_{Fe^{3+}} = 0,067$  нм,  $r_{Fe^{2+}} = 0,080$  нм. Учитывая, что ион  $Fe^{3+}$  имеет бóльший заряд и меньший радиус по сравнению с ионом  $Fe^{2+}$ , а значит, обладает бóльшей поляризующей способ-

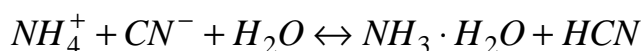
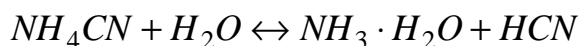
ностью, можно утверждать о более сильном гидролизе  $FeCl_3$  по сравнению с  $FeCl_2$ . Кроме того, нужно учитывать силу основания, а в некоторых случаях и электронное строение катионов. Чем слабее основание, тем полнее гидролиз. При одинаковом заряде наиболее сильное поляризующее действие оказывают ионы с 18-электронной структурой внешнего слоя ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ). Вот почему, несмотря на меньший радиус иона  $Mg^{2+}$  ( $r_{Mg^{2+}} = 0,074 \text{ нм}$ ) по сравнению с ионом  $Zn^{2+}$  ( $r_{Zn^{2+}} = 0,083 \text{ нм}$ ), соль  $ZnCl_2$ , подвергается гидролизу в большей степени, чем  $MgCl_2$ .

В ряде случаев при гидролизе солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, вместо гидроксидов получаются труднорастворимые оксосоли, например, для  $\text{Э} = Sb, Bi$



#### 4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

В этом случае гидролиз соли происходит с участием как катиона, так и аниона. В результате образуются два слабых электролита, смещающие равновесие реакции в сторону их образования. Поэтому такие соли гидролизуются сильнее, чем другие. Например, гидролиз соли  $NH_4CN$  протекает с образованием двух слабых электролитов  $NH_3 \cdot H_2O$  и  $HCN$



$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_B}{K_{\text{к(HCN)}} \cdot K_{\text{o(NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O)}}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,9$$

Характер изменения среды в этом случае нельзя предсказать на основании уравнений гидролиза. Для этого необходимо сравнить константы кислотности для  $HCN$  и основности для  $NH_3 \cdot H_2O$ , которые равны

$$K_{\text{к(HCN)}} = 6,2 \cdot 10^{-10}, \quad K_{\text{o(NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O)}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Так как  $K_{\text{o(NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O)}} > K_{\text{к(HCN)}}$ , то среда в растворе  $NH_4CN$  будет слабощелочной.

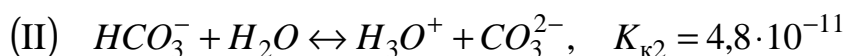
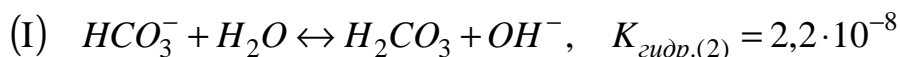
Таким образом, в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания, растворы солей слабой кислоты и слабого основания могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию.



### 5. Кислые соли (гидросоли).

Кислые соли могут быть образованы сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, например,  $NaHCO_3$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $NaHS$ ,  $NaHSO_3$  и др., а также слабым основанием и слабой многоосновной кислотой, например,  $NH_4HCO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $NH_4HS$  и т.д.

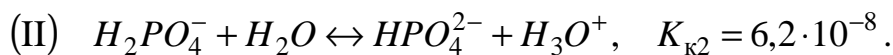
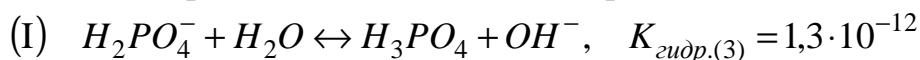
В гидролизе солей, образованных сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, участвуют только гидроанионы, которые могут также выполнять функции кислоты, являясь донорами протонов. Например, в водном растворе  $NaHCO_3$  устанавливаются два равновесия:



Оба эти равновесия являются протолитическими и свидетельствуют о проявлении анионом  $HCO_3^-$  свойств амфолита. Равновесие (I) соответствует гидролизу, а (II) – второй ступени диссоциации угольной кислоты, характеризующейся константой кислотности  $K_{к2}$ .

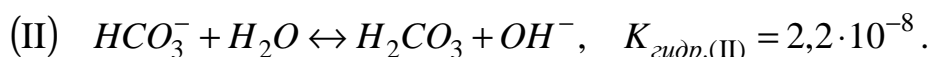
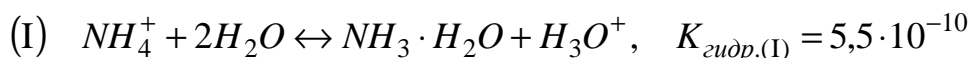
Заключение о pH в таком растворе можно сделать, сравнивая константы  $K_{гидр.(2)}$  и  $K_{к2}$ . Так как  $K_{гидр.(2)} > K_{к2}$ , реакция (I) протекает более энергично, поэтому раствор  $NaHCO_3$  имеет слабощелочную реакцию ( $[OH^-] > [H_3O^+]$ ).

Повторяя те же рассуждения применительно к гидролизу  $NaH_2PO_4$ , можно убедиться, что в отличие от раствора  $NaHCO_3$ , раствор  $NaH_2PO_4$  имеет слабокислую реакцию. Это заключение следует из сравнения значений констант гидролиза и кислотности для равновесий:



Реакция (II) протекает в большей степени, так как  $K_{к2} \gg K_{гидр.(3)}$ , а значит,  $[H_3O^+] > [OH^-]$  и поэтому среда будет слабокислой (pH < 7).

В водных растворах кислых солей, образованных слабым основанием и слабой многоосновной кислотой, протекает гидролиз с участием катиона и аниона. Например, в растворе  $NH_4HCO_3$  имеются два равновесия:



Так как  $K_{гидр.(II)} > K_{гидр.(I)}$ , равновесие (II) сильнее смещено вправо, поэтому  $[OH^-] > [H_3O^+]$ , а значит, среда в растворе  $NH_4HCO_3$  будет слабощелочная ( $pH > 7$ ).

К такому же заключению можно прийти, если сравнить  $K_{к1}(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$  и  $K_0(NH_3 \cdot H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Более сильным электролитом является  $NH_3 \cdot H_2O$  (основание является более сильным, чем кислота), следовательно, в растворе  $[OH^-] > [H_3O^+]$ .

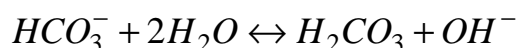
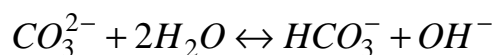
*б. Соли, взаимно усиливающие гидролиз друг друга в растворе.*

К таким солям относятся соли слабой кислоты и сильного основания и соли слабого основания и сильной кислоты, растворы которых сливают вместе. В этот момент, как правило, образуется осадок и (или) газообразный продукт, которые удаляются из сферы реакции, поэтому гидролиз может происходить практически необратимо (до конца). Это является причиной невозможности получения, например, сульфидов и карбонатов железа (III), алюминия (III), хрома (III) в растворах.

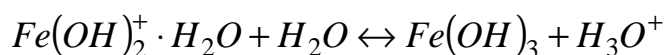
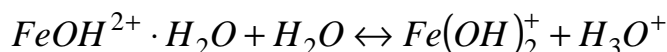
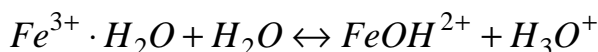
Рассмотрим в качестве примера процессы, которые происходят при смешении растворов  $K_2CO_3$  и  $FeCl_3$ .

В растворах  $K_2CO_3$  и  $FeCl_3$ , взятых порознь, устанавливаются равновесия:

а) в растворе  $K_2CO_3$



б) в растворе  $FeCl_3$

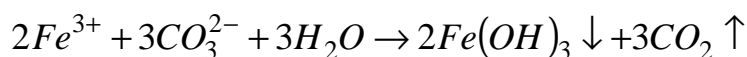
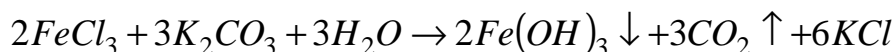


Гидролиз обеих солей в своих растворах ограничивается практически первой стадией (ступенью). Если смешать растворы этих солей, то ионы  $H_3O^+$  и  $OH^-$  взаимно нейтрализуют друг друга с образованием слабого электролита  $H_2O$



Уход ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  из сферы реакции приведет к смещению всех равновесий гидролиза вправо (в сторону продуктов), что в конечном

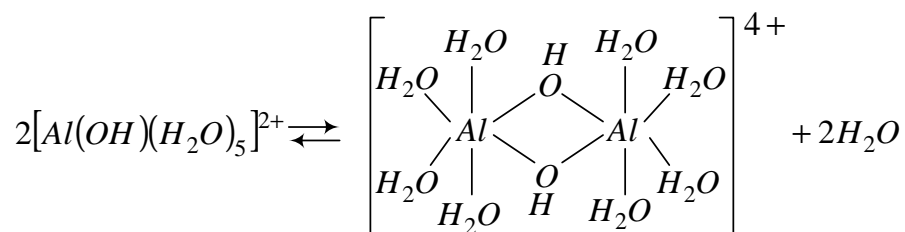
счете обуславливает образование осадка  $Fe(OH)_3$  и малоустойчивой слабой кислоты  $H_2CO_3$ , которая разлагается с образованием газа  $CO_2$ . В итоге гидролиз протекает необратимо в соответствии с уравнениями:



Процесс гидролиза солей в ряде случаев может быть очень сложным. Поэтому простые уравнения реакций гидролиза на самом деле являются в общем случае условными и часто не отражают истинного механизма реакций и состава продуктов.

Установлено, что в тех случаях, когда гидролизу подвергаются комплексные соединения (или гидратированные ионы), продуктами гидролиза могут быть многоядерные комплексы.

Например, при гидролизе гидратированного иона  $Al^{3+}$  на начальной стадии образуется ион  $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , который участвует в процессе образования более сложной частицы



В рассмотренном случае могут образоваться и более сложные комплексы, например,  $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ .

Сложный состав имеют и продукты гидролиза карбонатов ряда металлов. Например, при взаимодействии хорошо растворимых солей  $Mg(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Pb(II)$  и некоторых других с раствором  $Na_2CO_3$  образуются не средние карбонаты, а соответствующие гидроксокарбонаты, т.е.  $(MgOH)_2CO_3$ ,  $(CuOH)_2CO_3$ ,  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ,  $(PbOH)_2CO_3$ .

На степень полноты гидролиза солей оказывают влияние концентрация соли, присутствие посторонних веществ, температура.

С уменьшением концентрации раствора гидролиз усиливается, что следует из формулы (12.10)

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{гидр.}}{C_{соли}}}$$

Так как при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с принципом Ле Шателье его можно сместить в ту или иную сторону.

Прибавление кислоты усиливает гидролиз с участием анионов и, наоборот, уменьшает гидролиз с участием катионов, а прибавление щелочи усиливает гидролиз с участием катионов и уменьшает с участием анионов. Например, в растворе  $NH_4Cl$  установилось равновесие



При прибавлении в этот раствор щелочи равновесие смещается вправо вследствие протекания реакции



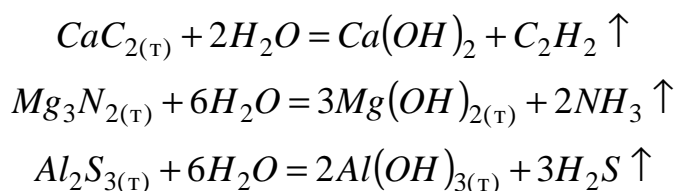
а при прибавлении кислоты – влево из-за избытка ионов  $H_3O^+$  (влияние одноименного иона).

Равновесие гидролиза будет смещаться и при прибавлении в раствор данной соли другой соли, подвергающейся гидролизу. Направление смещения равновесия будет зависеть от типа ионов, участвующих в гидролизе. Если в гидролизе участвуют только катионы или только анионы этих солей, то гидролиз подавляется (равновесие смещается влево) из-за накопления одноименных ионов  $H_3O^+$  (в случае гидролиза катионов) или  $OH^-$  (в случае гидролиза анионов). Здесь проявляется эффект одноименного иона. Если же в растворе будет протекать гидролиз с участием катиона одной соли и аниона другой, то это приведет к взаимному усилению гидролиза двух солей. Равновесие сместится вправо из-за протекания реакции

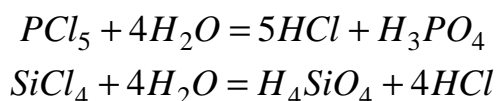


Направление смещения гидролиза при изменении температуры определяется его тепловым эффектом. В противоположность реакции нейтрализации, которая является экзотермической, гидролиз эндотермичен. Поэтому *повышение температуры вызывает усиление гидролиза*.

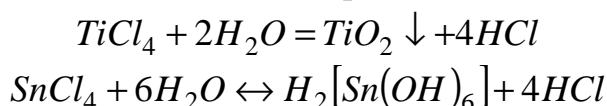
В отличие от гидролиза солей, гидролиз солеподобных бинарных соединений металлов протекает, как правило, необратимо. Например



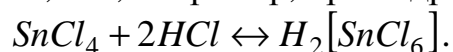
Гидролиз галогенидов неметаллов и металлов протекает различным образом. При гидролизе галогенидов неметаллов образуются смесь двух кислот, например



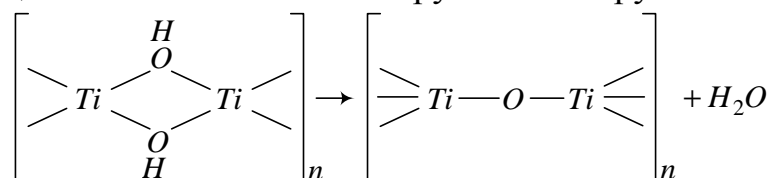
Ковалентные галогениды металлов при гидролизе образуют галогенпроизводные кислоты и оксиды или гидроксокомплексы. Например



В некоторых случаях гидролиз сопровождается побочными реакциями комплексообразования, как, например, при гидролизе  $SnCl_4$



Механизм гидролиза таких соединений сложен и многообразен. Он протекает с образованием различных промежуточных продуктов и часто заканчивается образованием неорганических полимерных соединений. Например, при гидролизе  $TiCl_4$  конечным продуктом является  $TiO_2 \cdot xH_2O$ , который обладает переменным составом и образуется в результате реакций полимеризации. Во времени этот продукт претерпевает изменения, связанные с превращением мостиковых  $OH$ -групп в оксогруппы по схеме



Иногда гидролиз не протекает, хотя термодинамически он возможен. Например, гидролиз  $SF_6$  термодинамически возможен ( $\Delta_r G_{298}^\circ = -460$  кДж), но на практике это вещество не взаимодействует не только с водой, но даже с расплавленным  $KOH$ . Это связано с влиянием стерического фактора на скорость реакции. Молекулы воды не могут приблизиться к центральному атому серы на расстояние, необходимое для образования активированного комплекса и последующего образования химической связи.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Какие реакции называются сольволизом и гидролизом?
2. В каких случаях происходит гидролиз солей?
3. Какие стадии включает гидролиз солей?

4. Объясните механизм гидролиза. Как происходит гидролиз с участием катионов и анионов?

5. Приведите примеры гидролиза с участием катионов и анионов. Как влияют радиус и заряд иона на его гидролиз?

6. Что понимают под степенью гидролиза?

7. Запишите выражение для константы гидролиза. Выведите формулы, связывающие константу гидролиза с константами  $K_B$ ,  $K_K$ ,  $K_O$ .

8. Какое уравнение связывает степень гидролиза и константу гидролиза?

9. В каком случае для растворов можно использовать упрощенную формулу?

10. В чем особенности поведения в водном растворе солей, образованных:

а) сильными основаниями и слабой кислотой;

б) слабым основанием и сильной кислотой;

в) слабой кислотой и слабым основанием?

Приведите примеры уравнений гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме для каждого типа солей. Объясните наблюдаемые эффекты. В чем причина?

11. Какие процессы необходимо учитывать в растворах кислых солей? Чем определяется рН в этом случае? Приведите примеры.

12. Как протекает гидролиз солей, взаимно усиливающих гидролиз друг друга? Приведите примеры. Запишите уравнения гидролиза.

13. Как влияет концентрация соли на степень ее гидролиза?

14. Как влияет на степень гидролиза соли прибавление в ее раствор:

а) кислоты;

б) щелочи;

в) другой соли?

15. Как влияет на гидролиз температура? Почему?

16. Как протекает гидролиз бинарных солеподобных соединений? Приведите примеры.

17. Как протекает гидролиз галогенидов неметаллов?

18. Как протекает гидролиз ковалентных галогенидов металлов?

19. Всегда ли приводимые уравнения гидролиза отражают его механизм и вид конечных продуктов.

20. Почему в некоторых случаях термодинамически возможный гидролиз не происходит?

## ТЕМА 13

### СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Еще до появления химической систематики к кислотам относили вещества, изменяющие окраску некоторых красителей, имеющие кислый вкус и способные растворять металлы, но теряющие эти свойства при контакте с основаниями. Дальнейшее расширение и углубление химических знаний требовало уточнения признаков кислоты и основания.

Эволюция понятий кислоты и основания является типичным примером того, как изменяются представления по мере накопления новых экспериментальных фактов. На некотором этапе определения кислоты и основания противопоставлялись друг другу и объяснялись различным взаимодействием оксидов неметаллов и оксидов металлов с водой. Появление теории электролитической диссоциации Аррениуса по-новому решило вопрос о природе кислот и оснований. Согласно этой теории кислота – это вещество, диссоциирующее в растворе с образованием ионов  $H^+$ , а все общие свойства кислот – кислый вкус, действие на металлы, изменение цвета индикаторов – являются свойствами ионов водорода. Основание – это вещество, диссоциирующее с образованием ионов  $OH^-$ . Реакция нейтрализации сводится к взаимодействию ионов  $H^+$  и  $OH^-$  с образованием недиссоциированных молекул воды. Продуктом этой реакции также является соль.

Однако оказалось, что эту теорию нельзя применить к многочисленным соединениям, которые причисляют к солям, в то время как их растворы проявляют типичные свойства кислоты или основания. Например, растворы солей  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_3PO_4$  и др. имеют щелочную реакцию ( $pH > 7$ ), т.е. проявляют свойства оснований, а растворы  $NaHSO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $KHSeO_4$  и др. – кислую реакцию ( $pH < 7$ ), т.е. проявляют свойства кислоты.

Это противоречие устраняет **протонная теория Бренстеда – Лоури** (1923), согласно которой аутодиссоциация (собственная диссоциация) растворителя и большинство кислотно-основных реакций в растворах обусловлены переносом протонов.

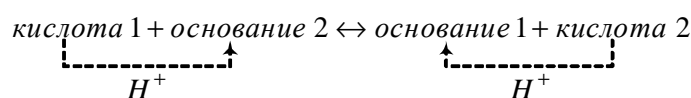
По теории Бренстеда – Лоури, **кислота** – любая частица (молекула или ион), отдающая протон, т.е. донор протонов, а **основание** – любая частица (молекула или ион), присоединяющая протон, т.е. акцептор протонов.

Реакции отщепления и присоединения протона обратимы и могут быть представлены схемой



где  $H^+$  – протон, который переносится в реакции кислота – основание. Такую систему, состоящую из кислоты и основания, возникающую при отщеплении протона от донора – кислоты, называют *сопряженной парой*.

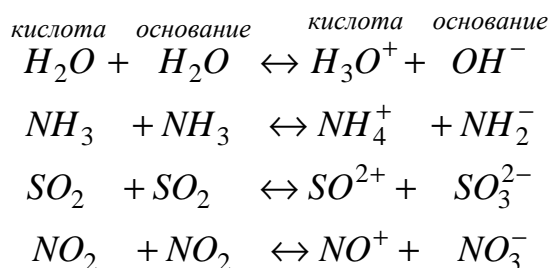
Так как свободные протоны, являясь очень малыми электрически заряженными частицами, не могут самостоятельно существовать в растворе и должны соединяться с молекулами или ионами, реакции отщепления протона от кислоты в действительности не протекают. В растворе имеют место реакции *переноса протона* от частицы – кислоты к другой частице – основанию, а это приводит к образованию новой кислоты и нового основания. Суммарную реакцию можно представить схемой



Реакции, связанные с переносом протона, получили название *протолиз*, а равновесие – *протолитическое*. В таких реакциях участвуют и молекулы растворителя, способные отщеплять и (или) присоединять протон, например  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_4$  и др. (более подробно о протолитических равновесиях говорится в теме «Растворы электролитов»).

Теория Бренстеда – Лоури значительно расширила понятия кислоты и основания, показала роль растворителя в кислотно-основных процессах, однако она неприменима к реакциям без участия протонов.

Принимая в качестве основного положения аутодиссоциацию воды или другого протонного растворителя, эта теория не учитывает, что многие растворители, не содержащие водород, способны также к аутодиссоциации, например, жидкие  $SO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $COCl_2$ ,  $SeOCl_2$ ,  $SOCl_2$ ,  $BF_3$  и др. Для сравнения рассмотрим процессы аутодиссоциации  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$



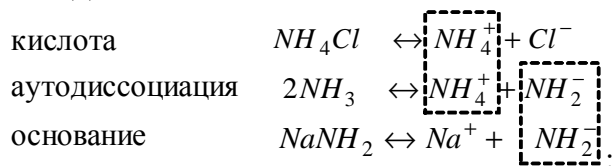
Образующиеся при аутодиссоциации катионы и анионы можно трактовать как кислоту и основание так же, как в случае протонных растворителей. На этом основана концепция *теории сольвосистем*, начала которой положили работы американских ученых Кэди и Франклина. Согласно этой теории *кислотой* является *вещество, дающее в растворе те положи-*



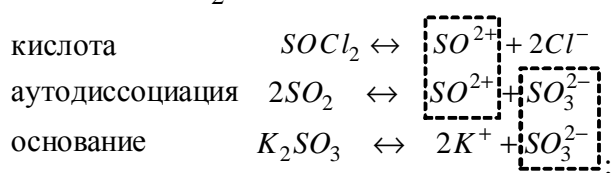
тельные ионы, которые образуются при собственной диссоциации (аутодиссоциации) растворителя. **Основанием** теория сольвосистем называет вещество, дающее в растворе те отрицательные ионы, которые образуются при собственной диссоциации (аутодиссоциации) растворителя.

Следовательно,

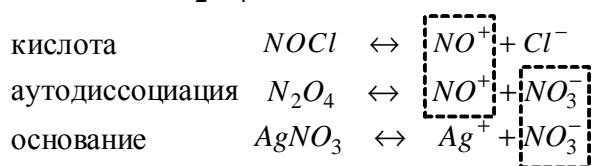
в жидком аммиаке:



в жидком  $SO_2$ :

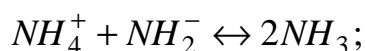
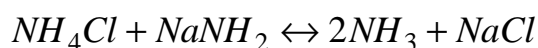


в жидком  $N_2O_4$ :

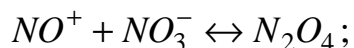
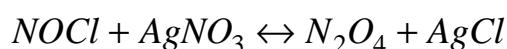


Как и в протонной теории, реакции нейтрализации в теории сольвосистем сопровождаются образованием малодиссоциированных молекул растворителя, например,

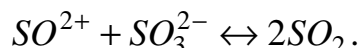
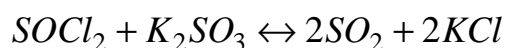
в жидком аммиаке:



в жидком  $N_2O_4$ :



в жидком  $SO_2$ :



При рассмотрении реакций в жидком  $N_2O_4$  можно заметить другую аналогию с реакциями в водных растворах. Например, раствор  $NOCl$  в жидком  $N_2O_4$  растворяет металлы аналогично водным растворам кислот



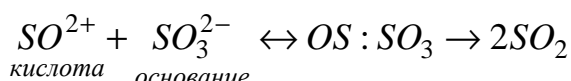
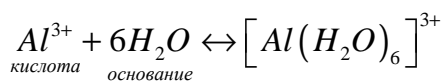
В других растворителях реакция протекает подобным образом.

Таким образом, несомненным достоинством теории сольвосистем является более общий подход в трактовке кислотно-основных свойств веществ в растворителях, способных к аутодиссоциации. Однако эта теория касается все же только растворов, а реакции могут протекать не только в растворах и не только в ионных системах. Например, аммиак реагирует с хлористым водородом как в газовой фазе, так и в среде неполярных растворителей (бензол и др.), где не происходит распада веществ на ионы.

На более общих критериях *основывается электронная теория Льюиса*, которая рассматривает не поведение ионов или молекул в растворителе, а электронное строение этих частиц, от которого зависят их свойства. В соответствии с теорией Льюиса *кислота* – это частица, способная принимать электронные пары в процессе образования ковалентной (координационной) связи, т.е. акцептор электронных пар, а *основание* – частица, поставляющая электронные пары для образования ковалентной (координационной) связи, т.е. донор электронных пар. Такие кислоты и основания обычно в литературе называются кислотами и основаниями Льюиса.

Рассмотрим процессы, которые служат доказательством взаимодействия кислот и оснований Льюиса:

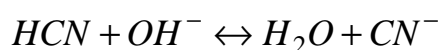
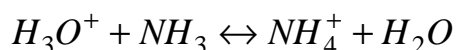
1) реакции нейтрализации, например,



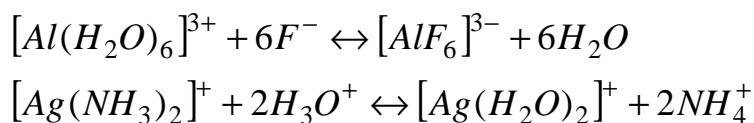
Так как в таких реакциях образуются соединения с ковалентной (координационной) связью, то реакцию нейтрализации по теории Льюиса часто называют реакцией координации;

2) реакции вытеснения более слабой кислоты более сильной и более слабого основания более сильным.

В эту группу входят многие реакции, которые по теории Бренстеда – Лоури считаются протолитическими, так как основаны на переносе протона в качестве частицы, являющейся акцептором электронной пары, т.е. кислотой Льюиса, например:



К таким реакциям относятся также реакции замены лигандов в комплексах, например



В приведенных примерах более сильное основание ( $NH_3$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ) вытесняет более слабое ( $H_2O$ ,  $CN^-$ ) и более сильная кислота  $H^+$  (в ионе  $H_3O^+$ ) вытесняет более слабую кислоту  $Ag^+$  из комплекса  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ;

3) каталитические свойства (кислотный и основной катализ).

Эти реакции имеют большое значение в органической химии. Кислоты Льюиса как акцепторы электронной пары являются электрофильными реагентами, а основания Льюиса как доноры электронной пары – нуклеофильными реагентами. В качестве основы для объяснения механизма каталитических органических реакций можно использовать факт образования реакционноспособных промежуточных продуктов со свойствами кислот Льюиса, например, ионов  $R-C^+=O$ ,  $R-CH_2^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $Br^+$ , которые играют существенную роль в различных реакциях.

Электронная теория Льюиса расширила понятия «кислота» и «основание». Однако возникающие трудности, связанные с изменением уже сложившихся понятий и классификаций, часто ограничивают ее применение на практике. Осложняет ситуацию также двойственность подхода к кислотам. Они могут либо непосредственно соединяться с основанием, либо только отдавать протон, который присоединяется к свободной электронной паре, причем продукты реакции нейтрализации часто являются только промежуточными и необходимо дополнительно рассматривать их устойчивость и возможность существования.

Серьезным недостатком теории Льюиса является отсутствие последовательной и единообразной шкалы силы кислот и оснований. Можно установить только относительную силу кислот и оснований (по отношению к определенной кислоте и определенному основанию).

Несмотря на это, теория Льюиса оказалась во многих случаях очень полезной, позволив объяснить ход ряда реакций и интерпретировать свойства веществ.

Попытка охватить большое количество разнообразных процессов сделана Усановичем в 1939 г. в его новой теории кислот и оснований. В основе *теории Усановича* лежит утверждение, что два вещества с

противоположными свойствами могут реагировать между собой (нейтрализоваться), образуя продукт нейтрализации – соль. Эти вещества принадлежат к двум противоположным группам, из которых одна охватывает кислоты, а другая – основания. Критерии отнесения веществ к определенной группе различны и зависят от характера реакций и реагентов, а именно:

<b>Кислоты:</b>	<b>Основания:</b>
Отдают катионы	Присоединяют катионы
Присоединяют анионы	Отдают анионы
Присоединяют электроны	Отдают электроны

Реакцию нейтрализации можно представить схемой:

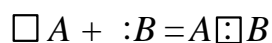
Переносимая частица	<b>кислота 1 + основание 2 ↔ основание 1 + кислота 2</b>			
Протон	$HCl$	$H_2O$	$Cl^-$	$H_3O^+$
Анион $O^{2-}$	$SO_3$	$Na_2O$	$SO_4^{2-}$	$2Na^+$
Анион $CN^-$	$Fe(CN)_3$	$3 KCN$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$3K^+$
Электрон	$S$	$2K$	$S^{2-}$	$2K^+$

Как видно из приведенных примеров, всем реакциям между кислотами и основаниями соответствует перенос положительного заряда с кислоты к основанию или отрицательного заряда с основания к кислоте независимо от того, какие частицы (электроны, ионы) являются носителями зарядов.

Теория Усановича имеет почти все те же недостатки и достоинства, что и теория Льюиса, и главный недостаток – это всесторонний теоретический охват при одновременном ограничении практического применения из-за слишком общего характера теории.

Очень важным и полезным для объяснения различных явлений, встречающихся в природе, в разнообразных химических и биохимических превращениях, в химической технологии, явилось представление о «жестких» и «мягких» кислотах и основаниях, предложенное в 1963 г. Пирсоном. Кислоты и основания он разделил на два класса – «**мягкие**» и «**жесткие**» и сформулировал правило: **«жесткие» кислоты предпочитают связываться с «жесткими» основаниями, а «мягкие» кислоты предпочитают связываться с «мягкими» основаниями.**

При оценке «жесткости» и «мягкости» кислот и оснований учитывают их химический состав и электронное строение, а также сравнительную устойчивость образуемых ими кислотно-основных комплексов



$\square A$  - кислота Льюиса,  $:B$  - основание Льюиса,

$A \square B$  - кислотно-основной комплекс.

«Жесткие» кислоты – акцепторы с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно восстанавливаются, их незаполненные граничные орбитали имеют низкую энергию. «Мягкие» кислоты, наоборот, – акцепторы с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко восстанавливаются, их свободные граничные орбитали имеют высокую энергию.

«Жесткие» основания – доноры с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно окисляются, их занятые граничные орбитали имеют низкую энергию, а «мягкие» основания, наоборот, – доноры с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко окисляются, их занятые граничные орбитали имеют высокую энергию.

Разделение кислот и оснований на «жесткие» и «мягкие» производится на основании сопоставления устойчивости кислотно-основных комплексов для кислот по отношению к  $F^-$  и  $I^-$  и оснований по отношению к  $H^+$  и  $CH_3Hg^+$  (табл. 13.1).

«Жесткие» кислоты связывают «жесткие» основания главным образом за счет ионных сил. «Мягкие» же кислоты связывают «мягкие» основания главным образом с помощью ковалентных связей. Прочная ковалентная связь образуется между атомами близкого размера и близкой электроотрицательности.

Правило Пирсона позволяет объяснить многие наблюдаемые на практике явления, например:

1) химические элементы в земной коре находятся в виде наиболее устойчивых соединений, образованных в результате взаимодействия «жестких» кислот с «жесткими» основаниями или «мягких» кислот с «мягкими» основаниями; так, алюминий встречается в виде оксида, гидроксида и силикатов, кальций – в виде карбонатов («жесткие» кислоты связаны с «жесткими» основаниями), а медь, ртуть и другие d-элементы – обычно в виде сульфидов («мягкие» кислоты связаны с «мягкими» основаниями);

2) ядовитость угарного газа  $CO$  объясняется тем, что относительно «мягкая» кислота – ионы  $Fe^{2+}$ , входящие в состав гемоглобина крови, соединяются с молекулами  $CO$ , являющимися более «мягкими» основаниями, чем молекулы кислорода;

## Группы кислот и оснований

«Жесткие»	Промежуточные	«Мягкие»
КИСЛОТЫ		
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $La^{3+}$ , $N^{3+}$ , $Cl^{3+}$ , $Gd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $As^{3+}$ , $Si^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $U^{4+}$ , $Pu^{4+}$ , $Ce^{3+}$ , $Hf^{4+}$ , $VO_2^{2+}$ , $VO^{2+}$ , $MoO^{3+}$ , $Be(CH_3)_2$ , $BF_3$ , $B(OR)_3$ , $Al(CH_3)_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$ , $RPO_2^+$ , $ROPO_2^+$ , $RSO_2^+$ , $ROSO_2^+$ , $SO_3$ , $I^{7+}$ , $I^{5+}$ , $Cl^{7+}$ , $Cr^{6+}$ , $RCO^+$ , $CO_2$ , $NC^+$ , $HX$ (молекулы, свя- занные водородной связью)	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $Rh^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $B(CH_3)_3$ , $SO_2$ , $NO^+$ , $Ru^{2+}$ , $As^{3+}$ , $R_3C^+$ , $C_6H_5^+$ , $GaH_3$	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Tl^+$ , $Hg^+$ , $Pd^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^+$ , $Co(CN)_5^{2-}$ , $Pt^{4+}$ , $Te^{4+}$ , $Tl^{3+}$ , $Tl(CH_3)_3$ , $BH_3$ , $Ga(CH_3)_3$ , $GaCl_3$ , $Gal_3$ , $InCl_3$ , $RS^+$ , $RSe^+$ , $RTe^+$ , $I^+$ , $Br^+$ , $HO^+$ , $RO^+$ , $I_2$ , $Br_2$ , $ICN$ и т.д. $O$ , $Cl$ , $Br$ , $I$ , $N$ , $M^0$ (атомы металла) карбены
ОСНОВАНИЯ		
$H_2O$ , $OH^-$ , $CH_3COO^-$ , $ROH$ , $RO$ , $NH_3$ , $R_2O$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $ClO_4^-$ , $CO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $RO$ , $O^{2-}$	$C_6H_5NH_2$ , $C_5H_5N$ , $N_3^-$ , $NO_2$ , $SO_3^{2-}$ , $Br^-$	$H^-$ , $I^-$ , $CN^-$ , $CO$ , $RSH$ , $SCN^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , $R$ , $C_2H_4$ , $C_6H_6$ , $R_3As$ , $R_2S$ , $(RO)_3P$ , $HS^-$ , $=S$

3) для обнаружения ультрамалых количеств ионов  $Pb^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ , являющихся «мягкими» кислотами, применяется дитизон, в состав молекулы которого входит атом серы («мягкое» основание);

4) известно, что d-металлы (платина, палладий, никель), являясь «мягкими» кислотами, катализируют реакции с участием умеренно мягких оснований. Если в реакционной смеси присутствуют соединения мышьяка и (или) фосфора, которые являются более мягкими основаниями, чем реагенты, то они образуют более прочные соединения с металлами, блокируя активные центры. В результате катализатор теряет каталитическую активность. Поэтому соединения мышьяка и фосфора относят к каталитическим ядам;

5) мягкие кислоты – катионы тяжелых металлов  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др. являются сильными ядами для организмов, т.к. взаимодействуют с *HS*-группами физиологически важных соединений (мягкими основаниями), блокируя их, и исключают участие в жизнедеятельности организма.

Таким образом, рассмотренные теории кислот и оснований показывают, что их появление обусловлено многообразием различных явлений в окружающем нас мире, каждое из которых имеет много сторон и особенностей. По мере расширения и углубления наших знаний объективно возникает необходимость в совершенствовании имеющихся теорий, охватывающих все большее число объектов. Однако при этом выясняется, что чрезмерная универсализация усложняет их применение, размывает особенности происходящих процессов. При изучении поведения химических объектов возникает необходимость учитывать в каждом случае свои детали химического взаимодействия. Поэтому для объяснения кислотно-основных свойств удобно использовать одну из известных теорий, в которой эти взаимодействия отражены наиболее полно и наглядно.

В каждом случае наиболее продуктивна та теория, которая может объяснить уже известные процессы и предвидеть новые. Например, протонная теория наиболее часто используется для описания кислотно-основных процессов в водных растворах, а электронная теория Льюиса – в органических средах.

### Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Дайте определение кислоты и основания в теории Аррениуса. Какие факты ограничивают применение этой теории?
2. Дайте определение кислоты и основания согласно теории Бренстеда – Лоури.
3. Какую систему называют сопряженной парой?
4. В чем особенность иона  $H^+$ ? Как он ведет себя в растворе?
5. Покажите в виде схемы суммарную реакцию переноса протона в растворе. Как называются такие реакции?
6. В чем смысл протолитического равновесия?
7. В чем состоят недостатки протонной теории кислот и оснований?
8. Что такое аутодиссоциация? Покажите на примерах.
9. Дайте определение кислоты и основания согласно теории сольво-систем. Приведите примеры.

10. В чем сходство и различие теории сольвосистем и протонной теории?

11. В чем состоят недостатки теории сольвосистем?

12. В чем особенность электронной теории Льюиса?

13. Дайте определение кислоты и основания согласно теории Льюиса.

14. Как протекают реакции нейтрализации с участием кислот и оснований Льюиса?

15. На примере реакций вытеснения более слабой кислоты (основания) более сильной кислотой (основанием) покажите особенности взаимодействия кислот и оснований Льюиса.

16. Как используется теория Льюиса для описания каталитических процессов?

17. Что ограничивает применение теории Льюиса на практике?

18. В чем состоит основная идея теории Усановича?

19. Укажите критерии отнесения веществ к кислотам или основаниям в теории Усановича.

20. Как протекает реакция нейтрализации согласно теории Усановича?

21. Какой главный недостаток теории Усановича?

22. В чем смысл теории Пирсона? Сформулируйте правило Пирсона.

23. Дайте определение «жестких» и «мягких» кислот и оснований.

24. Как проводится разделение кислот и оснований на «жесткие» и «мягкие»?

25. В чем особенность реакций «жестких» кислот и «жестких» оснований?

26. В чем особенность реакций «мягких» кислот и «мягких» оснований?

27. Как теория Пирсона объясняет происхождение минералов в земной коре, ядовитость  $CO$  и тяжелых металлов, действие каталитических ядов и другие факты?



## ТЕМА 14

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Химические процессы, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов химических элементов называются *окислительно-восстановительными*.

Количественно степень окисления атомов элемента в соединении характеризуется числом электронов, смещенных от атома или к атому. Поэтому степень окисления может быть положительная, отрицательная и нулевая. Ее обозначают арабской цифрой (*со знаком перед цифрой*), расположенной над символом элемента. Например:  $Na_2^{+1} Cr_2^{+6} O_7^{-2}$ ,  $H_2^{+1} O_2^{-1}$ ,  $H_2^{+1} S^{+6} O_4^{-2}$ ,  $Cl_2^0$ ,  $Si^0$  и т.д. При определении степени окисления необходимо исходить из следующих положений:

1) степень окисления атомов щелочных металлов в соединениях всегда равна (+1);

2) степень окисления атомов *Be, Mg, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd* в соединениях всегда равна (+2);

3) степень окисления атома кислорода в большинстве соединений равна (-2) (исключение: в пероксидах (-1), в надпероксидах (-1/2), в озонидах (-1/3), в  $O_2F_2$  (+1), в  $OF_2$  (+2));

4) степень окисления атомов элементов в простых веществах равна 0;

5) металлы в соединениях имеют положительную степень окисления;

6) для простого иона степень окисления равна его заряду;

7) степень окисления атома водорода в большинстве соединений равна (+1) (исключение: гидриды химических элементов с меньшей электроотрицательностью, чем у водорода);

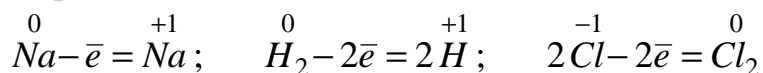
8) степень окисления более электроотрицательного элемента в молекуле бинарного соединения (в состав входят атомы двух элементов) обозначается со знаком минус, а менее электроотрицательного – со знаком плюс;

9) алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – его заряду.

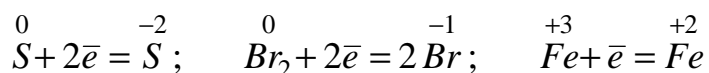
Изменение степени окисления атомов химических элементов может происходить в результате смещения электронного облака связи от одного атома или иона к другому (ковалентная связь) или в результате отдачи и присоединения электронов атомами или ионами (ионная связь). Однако на практике удобно считать, что окислительно-восстановительный процесс

связан исключительно с передачей электронов от одних частиц (атомов, ионов, молекул) к другим. Это является главной идеей *теории окисления – восстановления*. Она основывается на следующих основных положениях:

1. *Окисление* – это процесс отдачи частицей (атомом, молекулой или ионом) электронов, сопровождающийся повышением степени окисления. Например:



2. *Восстановление* – это процесс присоединения частицей (атомом, молекулой или ионом) электронов, сопровождающийся понижением степени окисления. Например:



3. Вещества, частицы которых (атомы, молекулы или ионы) отдают электроны в химическом процессе, называются *восстановителями*. При этом они окисляются.

4. Вещества, частицы которых (атомы, молекулы или ионы) присоединяют электроны в химическом процессе, называются *окислителями*. При этом они восстанавливаются.

По механизму протекания окислительно-восстановительные процессы делят на *окислительно-восстановительные реакции* и *электрохимические реакции*.

Для *окислительно-восстановительных реакций* характерны следующие особенности:

1) реакция возможна только при столкновении ее участников друг с другом, т.е. необходим непосредственный контакт частиц;

2) в момент столкновения частицы должны обладать необходимым запасом энергии для сближения на расстояние, обеспечивающее переход электронов от одной частицы к другой и путь перехода должен быть наиболее коротким;

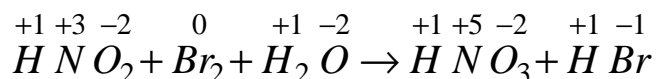
3) столкновения могут происходить в любой точке реакционного объема и при любых взаимных положениях реагирующих частиц, что определяет ненаправленность электронных переходов;

4) в результате протекания реакции энергетические эффекты выражаются в форме теплоты.

Реакции, протекающие за счет подведения извне электрической энергии или же, наоборот, служащие источником ее получения, называют-

ся электрохимическими. В отличие от окислительно-восстановительных в электрохимических реакциях непосредственный контакт частиц заменяется контактом каждого из ее участников с электродом, электронные переходы являются не беспорядочными, а совершаются в одном определенном направлении по достаточно длинному пути. К среде, в которой протекает реакция, предъявляется требование обладать высокой ионной проводимостью. Только в таких электрохимических системах происходит взаимное превращение химической и электрической форм энергии.

**Окислительно-восстановительные реакции.** Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо знать, от каких участвующих в реакции атомов, молекул или ионов и к каким атомам, молекулам или ионам переходят электроны и в каком количестве. Это можно выяснить, определив степени окисления атомов всех элементов в реагирующих веществах и продуктах. Например, при взаимодействии азотистой кислоты  $HNO_2$  с бромной водой образуются азотная и бромоводородная кислоты. Запишем схему этой реакции и определим степени окисления элементов



Степень окисления изменили азот (от +3 до +5) и бром (от 0 до – 1). Следовательно, электроны в ходе этой реакции должны переходить от атомов азота, входящих в состав молекул  $HNO_2$  к атомам брома, входящим в состав молекул  $Br_2$ . Это значит, что в данной реакции  $HNO_2$  выступает в роли восстановителя, а  $Br_2$  – в роли окислителя. Азотистая кислота окисляется до азотной, а бром восстанавливается с образованием  $HBr$ .

При прогнозировании окислительно-восстановительных свойств веществ важное место занимает информация о возможных степенях окисления элементов (табл. 14.1). К проявлению окислительно-восстановительных свойств наиболее склонны вещества, в состав которых входят элементы с малохарактерными степенями окисления и, наоборот, устойчивые степени окисления свидетельствуют о низкой активности веществ в реакциях окисления – восстановления.

Об окислительно-восстановительных свойствах химических элементов можно судить также по величине их относительной электроотрицательности (см. табл. 3.9).

Таблица 14.1

Возможные степени окисления элементов периодической системы Д.И. Менделеева

Период	Группы А								Группы В								
	1А	2А	3А	4А	5А	6А	7А	8А	1В	2В	3В	4В	5В	6В	7В	8В	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
I	<i>H</i> +1 -1							<i>He</i> 0									
II	<i>Li</i> +1	<i>Be</i> +2	<i>B</i> +3 +2 +1 -3	<i>C</i> +4 +2 -4	<i>N</i> +5 +4 +3 +2 +1 -1 -2 -3	<i>O</i> +2 +1 -1 -2 -1/2 -1/3	<i>F</i> -1	<i>Ne</i> 0									
III	<i>Na</i> +1	<i>Mg</i> +2	<i>Al</i> +3 +2 +1	<i>Si</i> +4 +2 -4	<i>P</i> +5 +4 +3 +1 -3	<i>S</i> +6 +4 +2 +1 -1 -2	<i>Cl</i> +7 +5 +4 +3 +2 +1 -1	<i>Ar</i> 0									

Окончание табл. 14.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17									
IV	<i>K</i> +1	<i>Ca</i> +2	<i>Ga</i> <b>+3</b>	<i>Ge</i> <b>+4</b>	<i>As</i> <b>+5</b>	<i>Se</i> <b>+6</b>	<i>Br</i> <b>+7</b>	<i>Kr</i> 0	<i>Cu</i> <b>+3</b>	<i>Zn</i> <b>+2</b>	<i>Sc</i> <b>+3</b>	<i>Ti</i> <b>+4</b>	<i>V</i> <b>+5</b>	<i>Cr</i> <b>+6</b>	<i>Mn</i> <b>+7</b>	<i>Fe</i> <b>+6</b>	<i>Co</i> <b>+3</b>	<i>Ni</i> <b>+3</b>							
			+2	+2	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>					<b>+6</b>	<b>+7</b>	+2											
			+1	-4	-3	+2	+3						+3	+4	+5				+2						
						-2	+1							+2	<b>+3</b>				<b>+4</b>	+3					
V	<i>Rb</i> +1	<i>Sr</i> +2	<i>In</i> <b>+3</b>	<i>Sn</i> <b>+4</b>	<i>Sb</i> <b>+5</b>	<i>Te</i> <b>+6</b>	<i>I</i> <b>+7</b>	<i>Xe</i> 0	<i>Ag</i> <b>+3</b>	<i>Cd</i> <b>+2</b>	<i>Y</i> <b>+3</b>	<i>Zr</i> <b>+4</b>	<i>Nb</i> <b>+5</b>	<i>Mo</i> <b>+6</b>	<i>Tc</i> <b>+7</b>	<i>Ru</i> <b>+8</b>	<i>Rh</i> <b>+6</b>	<i>Pd</i> <b>+4</b>							
			+2	+2	<b>+3</b>	<b>+4</b>	<b>+5</b>					<b>+6</b>	<b>+7</b>	+4											
			+1	-4	-3	+2	+3						+3	+4	+5				+6	+3					
						-2	+1							+2	+3				+4	+5	+2				
VI	<i>Cs</i> +1	<i>Ba</i> +2	<i>Tl</i> <b>+3</b>	<i>Pb</i> <b>+4</b>	<i>Bi</i> <b>+5</b>	<i>Po</i> <b>+6</b>	<i>At</i> <b>+5</b>	<i>Rn</i> 0	<i>Au</i> <b>+3</b>	<i>Hg</i> <b>+2</b>	<i>La</i> <b>+3</b>	<i>Hf</i> <b>+4</b>	<i>Ta</i> <b>+5</b>	<i>W</i> <b>+6</b>	<i>Re</i> <b>+7</b>	<i>Os</i> <b>+8</b>	<i>Ir</i> <b>+6</b>	<i>Pt</i> <b>+6</b>							
			<b>+1</b>	<b>+2</b>	<b>+3</b>	<b>+4</b>	-1						+2	+3	+4				+5	+6	+4				
				-4	-3	+2							+1		+2				+3	+4	+3	+4	+5	+6	+3
						-2															+2	+3	+3	+4	+5
													+2	+2	+4	+1	+1								

Примечание: числа, выделенные жирным шрифтом, отвечают наиболее устойчивым степеням окисления.

Чем больше величина электроотрицательности элемента, тем сильнее его окислительные (неметаллические) свойства, и, наоборот, элемент, имеющий наименьшее значение электроотрицательности, наиболее активно проявляет восстановительные свойства.

*К типичным окислителям относятся:*

1) простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью;

2) ионы с дефицитом электронов – простые катионы с высшей или большой степенью окисления, например,  $Pb^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ce^{+4}$ ,  $Tl^{+3}$ , и сложные анионы, в которых более электроположительный элемент (с меньшей электроотрицательностью) имеет высшую или значительную малохарактерную степень окисления, например,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BiO_3^-$ ,  $PbO_2^{2-}$ ,  $ClO^-$ ,  $BrO_3^-$ .

При этом необходимо учитывать, что окислительная способность кислот в растворе выше, чем у их солей, и возрастает с повышением концентрации. Например,  $KNO_3$  практически не проявляет в нейтральной среде окислительных свойств, а  $HNO_3$  в разбавленном растворе является слабым окислителем, но по мере увеличения ее концентрации окислительная способность заметно возрастает.

Концентрированная азотная кислота – один из наиболее энергичных окислителей.

При сравнении окислительных свойств следует также учитывать устойчивость степеней окисления. Например, несмотря на то, что в  $HClO_4$  степень окисления хлора максимальна (+7), а в  $HClO$  она равна только (+1), по окислительной способности  $HClO$  превосходит  $HClO_4$ . Это связано с тем, что степень окисления (+7) для хлора более устойчива, чем (+1).

*К типичным восстановителям относятся:*

1) элементы, атомы которых обладают наименьшей электроотрицательностью;

2) анионы, как простые, например,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ , так и сложные, в которых менее электроотрицательный элемент не имеет предельной степени окисления, например,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $HPO_3^{2-}$ ,  $H_2PO_2^-$ ;

3) катионы, у которых степень окисления может возрастать, например,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ;

4) некоторые вещества при высоких температурах, например,  $C$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ;

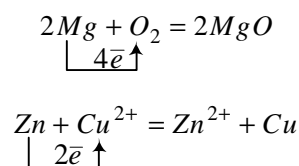
5) при повышенных температурах металлы, например, магний, алюминий, железо, цинк и др.

Только окислителями могут быть вещества, содержащие элементы в *максимальной степени окисления*, и только восстановителями – вещества, содержащие элементы в *минимальной степени окисления*. Если же в состав вещества входят элементы в *промежуточной степени окисления*, то оно может проявлять как окислительные (под действием более сильного восстановителя), так и восстановительные (под действием более сильного окислителя) свойства.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три типа:

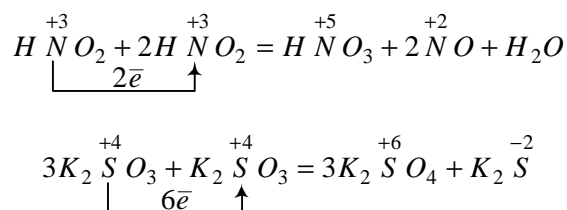
### 1. Реакции межмолекулярного окисления – восстановления.

К ним относятся такие реакции, в которых обмен электронами происходит между различными частицами (атомами, молекулами, ионами). Например



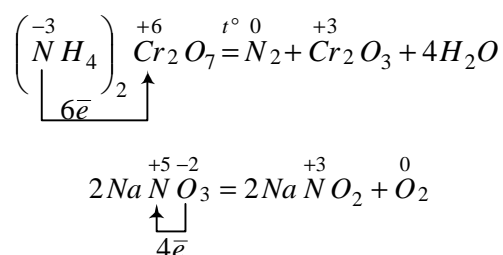
### 2. Реакции самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования или дисмутации).

В таких реакциях молекулы или ионы одного и того же вещества реагируют друг с другом как восстановитель и окислитель вследствие того, что содержат атомы элементов в промежуточной степени окисления, способные как отдавать, так и принимать электроны. Например

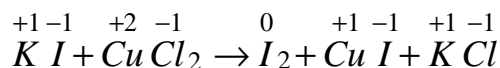


### 3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

К таким реакциям относятся реакции, в которых изменение степени окисления атомов разных элементов происходит в одной и той же молекуле. Например



При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций на первом этапе необходимо выявить среди реагирующих веществ окислитель и восстановитель, а также число отдаваемых и принимаемых ими электронов. Если известны реагирующие вещества и продукты, то эту информацию легко получить, определив степени окисления химических элементов до реакции и после реакции. Например, при взаимодействии  $KI$  с  $CuCl_2$  образуется  $I_2$ ,  $CuI$  и  $KCl$ . Запишем схему этой реакции и определим степени окисления элементов в соединениях



Степень окисления изменили иод и медь. Так как степень окисления иода повысилась с  $(-1)$  до  $(0)$ , значит  $KI$  – восстановитель. Степень окисления меди понизилась с  $(+2)$  до  $(+1)$ , значит  $CuCl_2$  – окислитель. Каждый атом иода, находясь в степени окисления  $(-1)$ , отдает один электрон, а каждый атом меди, находясь в степени окисления  $(+2)$ , принимает один электрон. В ходе реакции иод окисляется, а медь восстанавливается.

В случае, когда продукты реакции неизвестны, их можно установить, руководствуясь периодической системой Д.И. Менделеева, информацией о строении атомов и молекул, электроотрицательности, энергии ионизации и сродства к электрону, электродных потенциалах, энергиях Гиббса образования веществ.

Анализ этих сведений позволяет выбрать наиболее вероятные продукты для реакции, но последнее слово остается за химическим экспериментом.

Стехиометрические коэффициенты в уравнениях для окислителя и восстановителя подбираются согласно правилу: *общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться общему числу электронов, принятых окислителем*. Это следует из электронейтральности системы в целом.

Чаще всего для составления реакций окисления – восстановления используют два метода:

1. **Метод электронного баланса**, который сводится к установлению равенства между числом отданных элементом-восстановителем и числом принятых элементом-окислителем электронов на основании сведений об изменении их степеней окисления. При этом не учитываются состав и вид частиц, участвующих в элементарном акте реакции, а также влияние среды, в которой она протекает.

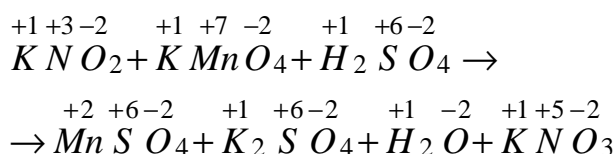


Рассмотрим сущность этого метода на примере составления уравнения реакции взаимодействия нитрита калия с перманганатом калия в растворе, подкисленном серной кислотой:

1) составляем схему реакции, учитывая, что в результате образуются  $KNO_3$ ,  $MnSO_4$ ,  $K_2SO_4$  и вода:

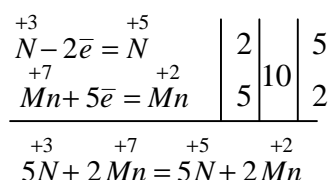


2) определяем степени окисления элементов в левой и правой части уравнения и выявляем окислитель и восстановитель:



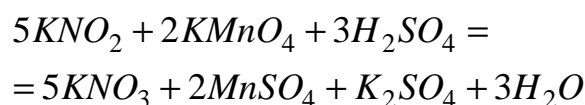
Из схемы реакции видно, что степень окисления азота повысилась с (+3) до (+5). Следовательно,  $N^{+3}$  – восстановитель и в ходе реакции отдает два электрона. Степень окисления марганца изменилась от (+7) до (+2);  $Mn^{+7}$  – окислитель, принимает пять электронов;

3) записываем электронные уравнения для процессов окисления и восстановления и находим стехиометрические коэффициенты при восстановителе и окислителе в результате установления баланса электронов – общее число отданных электронов равно общему числу принятых электронов



Подставляем в уравнение реакции стехиометрические коэффициенты 5 перед  $KNO_2$ , 2 перед  $KMnO_4$ , 5 перед  $KNO_3$  и 2 перед  $MnSO_4$ ;

4) находим стехиометрические коэффициенты для оставшихся веществ ( $H_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $H_2O$ ) так же, как и в обычных реакциях, уравнивая число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения



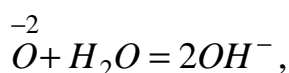
Признаком правильности подбора коэффициентов является одинаковое число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения.

Метод электронного баланса дает минимальную информацию по количеству стехиометрических коэффициентов, определяемых при составлении баланса передаваемых электронов, не учитывает рН раствора, оперирует с гипотетическими частицами, например,  $N^{+3}$ ,  $N^{+5}$ ,  $Mn^{+7}$ , которые реально не существуют. Поэтому метод обычно используется при составлении окислительно-восстановительных реакций, протекающих в газовой или твердой фазе, в расплавах.

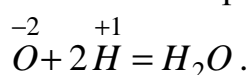
2. **Электронно-ионный метод** (метод полуреакций) применяют для составления уравнений реакций окисления – восстановления, протекающих в растворах. При записи процессов окисления и восстановления в этом методе используют структурные или формульные единицы: сильные электролиты – в виде ионов; слабые электролиты, газы, малорастворимые вещества, а также бинарные солеподобные соединения (оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды, силициды, гидриды и др.) – в виде молекул.

В ионно-молекулярную схему включают те частицы, которые подвергаются изменению, т.е. проявляют восстановительные или окислительные свойства, а также частицы, характеризующие среду: кислую – ион  $H^+$ , щелочную – ион  $OH^-$ , нейтральную – молекула  $H_2O$ .

В ходе составления уравнения реакции выясняют, входит ли вода в его левую или правую часть, т.к. она часто расходуется для связывания кислорода, входящего в состав сложных ионов или молекул

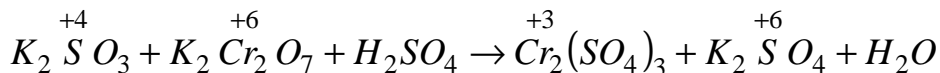


или образуется при связывании этого кислорода ионами  $H^+$

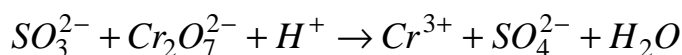


Эти два процесса необходимо рассматривать как обратимые, т.к. в ходе превращения реагирующих частиц возникает не только необходимость связывания атомов кислорода, но и поставки его для образования новых частиц, содержащих большее число атомов кислорода по сравнению с исходными. Если в ходе окислительно-восстановительной реакции из ионов или молекул, содержащих меньшее количество атомов кислорода (или вообще их не содержащих), образуются ионы или молекулы, содержащие большее их число, то донорами (поставщиками) атомов кислорода выступают ионы  $OH^-$  или молекулы  $H_2O$ . При превращении ионов или молекул, содержащих большее число атомов кислорода, в ионы или молекулы с их меньшим числом (или без кислорода) в качестве акцепторов (потребителей) атомов кислорода выступают ионы  $H^+$  или молекулы воды.

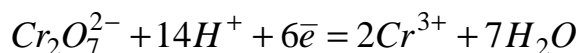
Последовательность действий при составлении окислительно-восстановительных реакций рассмотрим на примере реакции взаимодействия сульфита калия и бихромата калия в присутствии серной кислоты. Запишем схему реакции в молекулярной форме



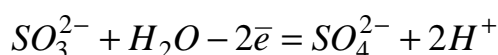
Окислителем в этой реакции является бихромат калия (хром понизил степень окисления с +6 до +3), а восстановителем – сульфит калия (сера повысила степень окисления с +4 до +6). Так как  $K_2SO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $K_2SO_4$  являются сильными электролитами, схема реакции в сокращенной ионной форме имеет вид



В элементарном акте реакции в качестве окислителя выступает ион  $Cr_2O_7^{2-}$ , а в качестве восстановителя – ион  $SO_3^{2-}$ . Окислитель  $Cr_2O_7^{2-}$  восстанавливается до ионов  $Cr^{3+}$ , а освобождающийся кислород, входящий в состав иона  $Cr_2O_7^{2-}$ , вместе с ионами водорода образует воду



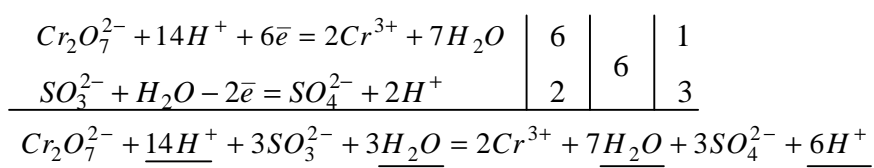
Это уравнение первой полуреакции – восстановление окислителя. Восстановителем является ион  $SO_3^{2-}$ , который окисляется до иона  $SO_4^{2-}$ . Получившийся в результате реакции ион  $SO_4^{2-}$  содержит больше кислорода, чем ион  $SO_3^{2-}$ , поэтому недостающее количество кислорода пополняется за счет молекулы воды, при этом освобождаются два иона водорода



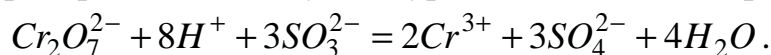
Это уравнение второй полуреакции – окисление восстановителя.

Количество принимаемых электронов в первой полуреакции и отдаваемых во второй полуреакции выбирается таким образом, чтобы суммарный заряд всех частиц в левой части полуреакции был равен суммарному заряду всех частиц в ее правой части.

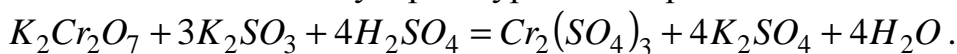
Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем, – отсюда находим стехиометрические коэффициенты для окислителя и восстановителя



После преобразования получаем уравнение в ионной форме

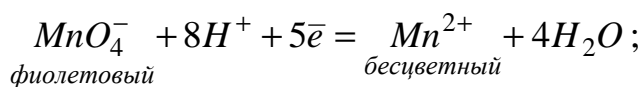


Затем составляем молекулярное уравнение реакции

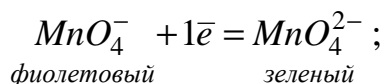


Присутствие в реакционной смеси кислоты или щелочи, или их отсутствие может существенным образом влиять на вид продуктов окислительно-восстановительной реакции. Например, перманганат-ион может восстанавливаться:

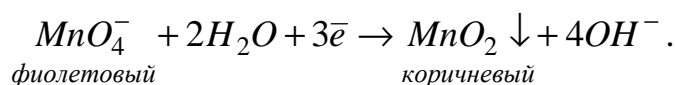
а) в кислой среде до  $\text{Mn}^{2+}$  (фиолетовая окраска исчезает, и раствор становится бесцветным)



б) в сильнощелочной среде до  $\text{MnO}_4^{2-}$  (окраска раствора меняется с фиолетовой на зеленую)

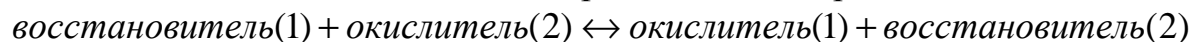


в) в нейтральной (или слабокислой) до  $\text{MnO}_2$  (осадок коричневого цвета)



Таким образом, электронно-ионный метод (метод полуреакций) предусматривает использование реально существующих частиц, учитывает влияние среды и дает больше информации о стехиометрических коэффициентах при составлении окислительно-восстановительных реакций.

Кроме среды, важными факторами, влияющими на направление и скорость окислительно-восстановительных процессов, являются также концентрация реагирующих веществ, температура и катализатор. Любой окислительно-восстановительный процесс можно представить схемой:



Уравнение для константы равновесия  $K$  приведенного процесса имеет следующий вид

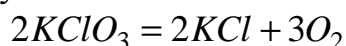
$$K = \frac{[\text{восст.}(2)][\text{окисл.}(1)]}{[\text{восст.}(1)][\text{окисл.}(2)]} \quad (14.1)$$

Это уравнение позволяет предвидеть смещение равновесия в зависимости от концентрации веществ. Увеличение концентрации окислителя (1) и восстановителя (2) приведет к смещению равновесия вправо, а при увеличении концентрации продуктов – влево.

Повышение температуры влечет за собой увеличение скорости окислительно-восстановительной реакции. При этом могут измениться не только скорость и положение равновесия, но и сам характер реакции. Например, при использовании в качестве окислителя  $KMnO_4$  необходимо учитывать, что при нагревании выше 473 К (220 °С) это вещество распадается

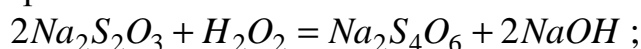


На скорость окислительно-восстановительных реакций может влиять катализатор. Например, в присутствии  $MnO_2$  скорость разложения бертолетовой соли значительно увеличивается

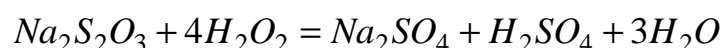


В зависимости от природы катализатора одни и те же вещества (окислитель и восстановитель) могут реагировать с образованием различных продуктов. Например, в результате взаимодействия  $Na_2S_2O_3$  и  $H_2O_2$  в присутствии разных катализаторов образуются различные вещества:

а) катализатор-ионы  $I^-$



б) катализатор-  $H_2MnO_4$

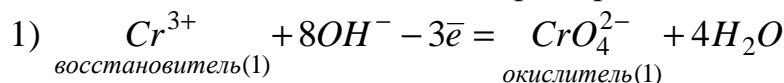


В окислительно-восстановительных реакциях вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, т.е. к ним применим закон эквивалентов

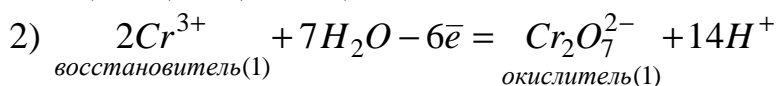
$$n \left( \frac{1}{z_1} \text{восст.1} \right) = n \left( \frac{1}{z_2} \text{окисл.2} \right) = n \left( \frac{1}{z_3} \text{окисл.1} \right) = n \left( \frac{1}{z_4} \text{восст.2} \right),$$

где  $z_1$  и  $z_4$  – эквивалентные числа для восстановителя (1) и восстановителя (2);  $z_2$  и  $z_3$  – эквивалентные числа для окислителя (1) и окислителя (2).

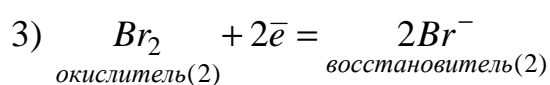
Эквивалентные числа  $z_i$  для окислителей и восстановителей равны числу электронов, теряемых одной частицей восстановителя или получаемых одной частицей окислителя. Например



$$z(Cr^{3+}) = z(CrO_4^{2-}) = 3;$$



$$z(Cr^{3+}) = 3; \quad z(Cr_2O_7^{2-}) = 6$$



$$z(Br_2) = 2; \quad z(Br^-) = 1.$$

Молярные массы эквивалентов восстановителей и окислителей рассчитываются по формулам

$$M\left(\frac{1}{z} \text{восст.}\right) = \frac{M(\text{восст.})}{z_{\text{восст.}}}, \quad (14.2)$$

$$M\left(\frac{1}{z} \text{окисл.}\right) = \frac{M(\text{окисл.})}{z_{\text{окисл.}}}. \quad (14.3)$$

Если реагирующие окислитель и восстановитель находятся в растворах и известны их молярные концентрации эквивалентов (нормальность) и объемы растворов, то в соответствии с законом эквивалентов для реакции между ними справедливо равенство

$$C\left(\frac{1}{z_{\text{ок}}}\text{окисл.}\right) \cdot V_{p-p(\text{окисл.})} = C\left(\frac{1}{z_{\text{восст}}}\text{восст.}\right) \cdot V_{p-p(\text{восст.})}$$

**Электрохимические реакции.** Особенности протекания электрохимических реакций рассмотрим на примере работы гальванических элементов, в которых энергия химической реакции превращается в электрическую. Гальванические элементы и аккумуляторы называют *химическими источниками электрической энергии*. Простейший гальванический элемент можно составить из двух металлических пластин, погруженных в растворы солей этих металлов. Для того чтобы растворы не смешивались, они разделены полупроницаемой перегородкой (диафрагмой), которая не пропускает катионы, но проницаема для анионов. Схема медно-цинкового гальванического элемента, состоящего из двух отсеков, разделенных полупроницаемой перегородкой Т, представлена на рис. 14.1. Левый отсек заполнен раствором  $ZnSO_4$ , диссоциирующим на ионы  $Zn^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , правый – раствором  $CuSO_4$ , диссоциирующим на ионы  $Cu^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ . В раствор сульфата цинка опущена цинковая пластинка (цинковый электрод), а в раствор сульфата меди – медная (медный электрод).

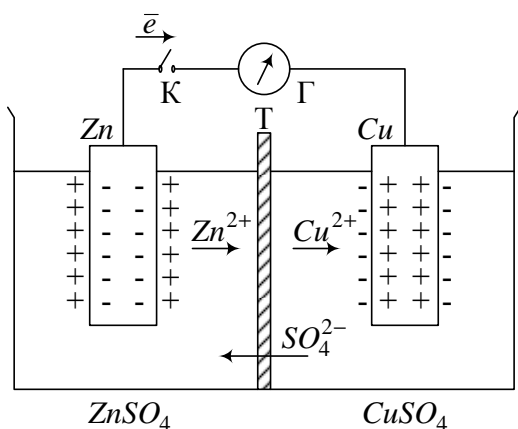
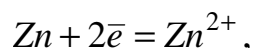


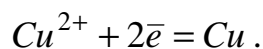
Рис. 14.1. Схема медно-цинкового гальванического элемента (элемент Якоби – Даниэля)

Так как при погружении металлической пластинки в раствор своих ионов металл и раствор взаимодействуют и при этом становится возможным переход ионов из металла в раствор и обратно, электроды приобретают электрический заряд. Направление движения ионов определяется соотношением величины «работ выхода» ионов из металлической решетки и из раствора. Если энергия связи ионов в кристаллической решетке металла  $E_{Me}$  больше, чем энергия гидратации этих ионов в растворе  $E_p$ , то после погружения металла в раствор катионы металла будут переходить из раствора в кристаллическую решетку и металл будет заряжаться положительно. В противном случае, когда  $E_{Me} < E_p$ , ионы металла будут переходить из кристаллической решетки в раствор и металл зарядится отрицательно, а раствор положительно. В результате на границе фаз металл – раствор образуется двойной электрический слой, в котором устанавливается динамическое равновесие. Разность потенциалов, возникающая на этой границе, называют равновесным электродным потенциалом (или просто электродным потенциалом). Его величина и знак (+ или –) зависят от природы металла и раствора, в котором он находится, а также концентрации ионов в растворе и температуры.

В медно-цинковом гальваническом элементе (см. рис. 14.1) более активный металл цинк заряжается отрицательно, а менее активный металл медь – положительно. Если цинковую и медную пластинки соединить проводником (замкнуть ключ К во внешней цепи), то электроны с цинковой пластинки начнут перемещаться по нему к медной, в цепи появится электрический ток, который фиксируется гальванометром Г. Уменьшение количества электронов в цинке при этом компенсируется процессом окисления



а увеличение количества электронов в меди в свою очередь компенсируется за счет процесса восстановления:

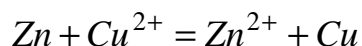


В результате цинковая пластинка растворяется, а на медной пластинке осаждается медь.

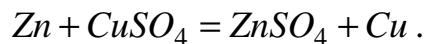
*Электрод, на котором протекает процесс окисления, называют **анодом**, а электрод, на котором протекает процесс восстановления, называют **катодом**.*

Следовательно, в рассматриваемом гальваническом элементе (элемент Якоби – Даниэля) цинковый электрод является анодом, а медный – катодом.

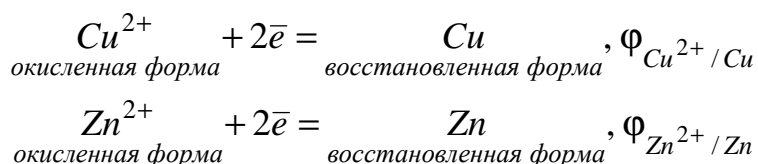
В целом в гальваническом элементе происходит следующая электрохимическая реакция



или



Для количественной характеристики окислительно-восстановительных процессов пользуются величинами электродных потенциалов, т.е. величиной разности потенциалов между металлом (электродом) и раствором его соли. Электродный потенциал обозначают символом  $\varphi$ , единица измерения – вольт (В). Справа внизу от символа  $\varphi$  указывается сопряженная пара [окисленная форма]/[восстановленная форма], например, для процессов



При изменении направления процесса знак электронного потенциала изменяется на противоположный, например,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$  или  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ .

Для сравнения окислительно-восстановительных свойств различных систем по их электродным потенциалам используют стандартные условия, которым обычно соответствует активность (концентрация) ионов, равная 1 моль/дм<sup>3</sup>, давление газообразных веществ 101,3 кПа и температура 298 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях, называют стандартными электродными потенциалами и обозначают  $\varphi^0$ .

Зная величины электродных потенциалов, можно легко определить напряжение (э.д.с. – электродвижущую силу) гальванического элемента по формуле

$$\varepsilon = \varphi_n - \varphi_l, \quad (14.4)$$

где  $\varphi_n$  и  $\varphi_l$  – электродные потенциалы правого и левого электродов соответственно.

Значение  $\varepsilon$  считают положительным, если электрический ток во внешней цепи течет от левого электрода ( $\varphi_l$ ) к правому электроду ( $\varphi_n$ ). При таком условии левый электрод является отрицательным полюсом элемента и около него протекает реакция окисления (потеря электрона), а правый электрод – положительным полюсом гальванического элемента



и около него протекает реакция восстановления (приобретения электронов). Это правило получило название правило «правого плюса».

Стандартное напряжение (э.д.с.) любого гальванического элемента по правилу «правого плюса» равно стандартному электродному потенциалу правого электрода ( $\varphi_n^0$ ) минус стандартный электродный потенциал левого электрода ( $\varphi_l^0$ )

$$\varepsilon^0 = \varphi_n^0 - \varphi_l^0. \quad (14.5)$$

Так как непосредственно измерить электродный потенциал невозможно, условились определять стандартные электродные потенциалы по отношению к стандартному (нормальному) водородному электроду, потенциал которого принимают равным нулю, если давление водорода равно 101,3 кПа и активность ионов  $H_3O^+$  равна 1 моль/дм<sup>3</sup>.

В этом случае стандартный электродный потенциал измеряемого электрода определяют как напряжение гальванического элемента, в котором слева расположен стандартный водородный электрод, а справа – рассматриваемый в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции равны единице, а внешнее давление составляет 101,3 кПа. Однако при таком расположении электродов нарушается правило «правого плюса» при отрицательных значениях напряжения гальванического элемента. Поэтому во избежание путаницы во всех случаях электроды будем располагать в соответствии с правилом «правого плюса». На знаке электродного потенциала исследуемого электрода это не отразится при использовании формулы (14.5).

Схема измерения электродного потенциала цинкового электрода представлена на рис. 14.2.

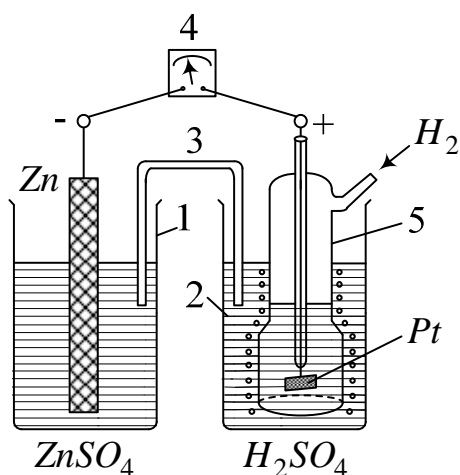
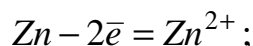


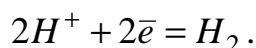
Рис. 14.2. Схема измерения электродного потенциала цинкового электрода относительно стандартного водородного электрода

В сосуде 1 находится раствор  $ZnSO_4$  (с активностью ионов цинка  $1 \text{ моль/дм}^3$ ) и цинковый электрод, в сосуде 2 – раствор серной кислоты (с активностью ионов  $H_3O^+$ , равной  $1 \text{ моль/дм}^3$ ) и платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью (пористая платина) и помещенная в стеклянный колокол 5, в который подается водород под давлением  $101,3 \text{ кПа}$ . Водород адсорбируется на платиновой пластинке, вследствие чего она ведет себя так, как будто бы сделана из водорода. Правый полуэлемент в рассматриваемой схеме называют стандартным (нормальным) водородным электродом. Между растворами  $ZnSO_4$  и  $H_2SO_4$  осуществляется контакт с помощью электролитического мостика 3 (сифонная трубка, заполненная раствором  $KCl$ ). При замкнутой внешней цепи на электродах протекают процессы:

на цинковом – процесс окисления



на платиновом – процесс восстановления



Стандартное напряжение (э.д.с.) рассматриваемого гальванического элемента, измеренное с помощью потенциометра 4, равно  $0,763 \text{ В}$ . В соответствии с правилом «правого плюса» оно может быть представлено разностью

$$\varepsilon^0 = \varphi_{2H^+/H_2}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,763 \text{ В}.$$

Так как потенциал стандартного водородного электрода приравняется нулю, т.е.  $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$ , то

$$\varepsilon^0 = 0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,763 \text{ В}$$

или

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}.$$

Измеренные таким образом стандартные электродные потенциалы помещаются в справочные таблицы и используются в расчетах. На основании этих данных построен ряд напряжений (ряд активности) металлов. Фрагмент этого ряда приведен в табл. 14.2. Чем левее в ряду напряжений находится металл, тем он в растворе химически активнее, обладает большей восстановительной способностью, легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов, и, наоборот, чем правее расположен металл, тем он химически менее активен, труднее окисляется и легче восстанавли-

вается из его ионов. Все металлы с отрицательной величиной потенциала, расположенные левее водорода, окисляются ионами гидроксония ( $H_3O^+$ ) и выделяют водород из разбавленных растворов кислот, анионы которых не проявляют окислительные свойства.

Таблица 14.2

Стандартные электродные потенциалы металлов

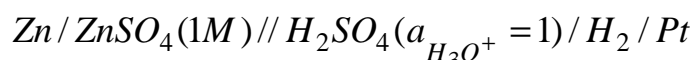
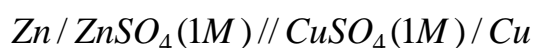
$Me^{z+}/Me$	$Li^+/Li$	$Na^+/Na$	$Mg^{2+}/Mg$	$Al^{3+}/Al$	$Zn^{2+}/Zn$	$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{3+}/Fe$	$2H^+/H_2$	$Cu^{2+}/Cu$	$Ag^+/Ag$
$\varphi^0, В$	-3,045	-2,714	-2,363	-1,663	-0,763	-0,447	-0,037	0,000	0,339	0,799

Как видно из табл. 14.2, восстановительная активность металлов в растворе не всегда совпадает с их восстановительной способностью вне раствора. Например, литий обладает более высокой энергией ионизации среди щелочных металлов, и это является причиной его более низкой химической активности вне раствора. В растворе же литий превосходит по восстановительной способности все щелочные металлы (у него самый отрицательный стандартный электродный потенциал). Причиной является высокая энергия гидратации иона  $Li^+$ , являющегося наименьшим среди ионов щелочных и других металлов и поэтому обладающего высокой поляризующей способностью. Таким образом, оценивая восстановительную способность металла в растворе, необходимо учитывать наряду с другими факторами энергию его гидратации.

Сведения о стандартных электродных потенциалах позволяют не только оценивать окислительно-восстановительные свойства веществ, но и рассчитывать стандартное напряжение (э.д.с.) гальванических элементов. Например, зная величины стандартных потенциалов медного и цинкового электродов, можно рассчитать стандартное напряжение для элемента Якоби – Даниэля (см. рис. 13.1)

$$\varepsilon^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,339 - (-0,763) = 1,102 В$$

Для удобства в общем случае гальванические элементы изображаются в виде схем (например, представленные на рис. 13.1 и 13.2)



Одна вертикальная прямая линия на схеме свидетельствует о наличии контакта двух фаз; скачки потенциала на границе этих фаз и учитывают при расчете напряжения (э.д.с.). Две параллельные вертикальные прямые линии выражают границу двух чем-нибудь отличающихся один от другого растворов электролитов.

Электродные потенциалы зависят от соотношения активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм и температуры. Эта зависимость отражается уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,30RT}{z \cdot F} \lg \frac{a_{\text{окисл.}}^x}{a_{\text{восст.}}^y}, \quad (14.6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $z$  – количество передаваемых электронов;  $F$  – число Фарадея;  $a_{\text{окисл.}}$  и  $a_{\text{восст.}}$  – активности окисленной и восстановленной форм (моль/дм<sup>3</sup>);  $x$  и  $y$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

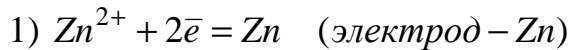
При  $T = 298$  К это уравнение принимает вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0590}{z} \lg \frac{a_{\text{окисл.}}^x}{a_{\text{восст.}}^y}. \quad (14.7)$$

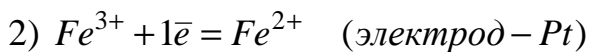
В разбавленных растворах при низкой ионной силе активности можно заменить на равновесные концентрации:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0590}{z} \lg \frac{[\text{окисл.}]^x}{[\text{восст.}]^y}. \quad (14.8)$$

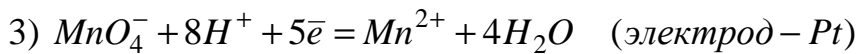
Рассмотрим примеры записи уравнения Нернста для некоторых электродных процессов:



$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg a_{Zn^{2+}}, \quad (14.9)$$



$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,0590}{1} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}, \quad (14.10)$$



$$\begin{aligned} \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} &= \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,0590}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} = \\ &= \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,0590}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} + \frac{8 \cdot 0,0590}{5} \lg a_{H^+} = \\ &= \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,0590}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} - \frac{8 \cdot 0,0590}{5} \text{pH} \end{aligned}$$

Если отношение  $a_{MnO_4^-} / a_{Mn^{2+}} = 1$ , то

$$\varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 - 0,0946pH \quad (14.11)$$

Подставив в это уравнение значения pH, равные 5, 3, 1 и  $\varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 = 1,531$  В, получаем

$$\text{для } pH = 5 \quad \varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 = 1,058 \text{ В,}$$

$$\text{для } pH = 3 \quad \varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 = 1,247 \text{ В,}$$

$$\text{для } pH = 1 \quad \varphi_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 = 1,436 \text{ В.}$$

Следовательно, значение электродного потенциала зависит в некоторых случаях не только от активности (концентрации) веществ и температуры, но и от величины pH среды.

При протекании окислительно-восстановительного процесса концентрация исходных веществ уменьшается, а значит, электродный потенциал окислителя падает, а восстановителя возрастает. Когда потенциалы обоих процессов станут равными друг другу, наступит химическое равновесие.

Величины электродных потенциалов позволяют оценить окислительную и (или) восстановительную способность веществ. Чем больше модуль отрицательного потенциала, тем больше восстановительная способность данной пары и, наоборот, чем больше положительный потенциал, тем больше ее окислительная способность. Например, значения электродных потенциалов  $\varphi_{Li^+ / Li}^0 = -3,045$  В и  $\varphi_{F_2 / 2HF}^0 = +3,06$  В свидетельствуют о том, что литий является очень сильным восстановителем, а фтор очень сильным окислителем в водном растворе.

*Сведения об электродных потенциалах позволяют предсказать направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительного процесса, т.к. энергия Гиббса  $\Delta G(T)$  связана с напряжением  $\varepsilon$  (разностью потенциалов) соотношением*

$$\Delta G(T) = -zF\varepsilon = -zF(\varphi_n - \varphi_l) = -zF(\varphi_{окисл.} - \varphi_{восст.}), \quad (14.12)$$

где  $\varphi_n$  и  $\varphi_l$  – электродные потенциалы в гальваническом элементе;  $\varphi_{окисл.}$  и  $\varphi_{восст.}$  – электродные потенциалы окислителя и восстановителя в окислительно-восстановительной реакции.

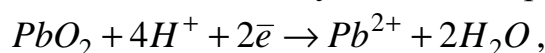
**Самопроизвольно протекает процесс, для которого  $\Delta G(T) < 0$ .**  
 Значит самопроизвольно будет протекать та окислительно-восстановительная реакция, для которой выполняется условие

$$\varphi_{\text{окисл.}} - \varphi_{\text{восст.}} > 0 \quad (14.13)$$

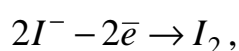
или в стандартных условиях

$$\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0 > 0. \quad (14.14)$$

На практике считают, если  $(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0) > +0,4 \text{ В}$ , то реакция протекает до конца в любых условиях. Если  $-0,4 \text{ В} \leq (\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0) \leq +0,4 \text{ В}$ , то для ее интенсификации желательно использовать концентрированные растворы окислителя и восстановителя (лучше, если один из них взят в твердом или газообразном состоянии). В случае, когда  $(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0) < -0,4 \text{ В}$ , протекание реакции невозможно в любых условиях. Например, для выяснения возможности протекания в стандартных условиях реакции между  $PbO_2$  и  $KI$  в сернокислой среде необходимо записать полуреакции процессов восстановления  $PbO_2$  до  $Pb^{2+}$  и окисления  $KI$  до  $I_2$  и взять из справочных таблиц значения соответствующих электродных потенциалов

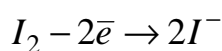


$$\varphi_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 = +1,68 \text{ В}$$



$$\varphi_{2I^-/I_2}^0 = -0,536 \text{ В}$$

Последняя полуреакция записана от восстановленной формы к окисленной, и поэтому ее необходимо переписать в обратном направлении



Знак электродного потенциала при этом изменяется на противоположный:

$$\varphi_{I_2/2I^-}^0 = +0,536 \text{ В.}$$

Разность электродных потенциалов равна

$$\varphi_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 - \varphi_{I_2/2I^-}^0 = 1,68 - 0,536 = 1,444 \text{ В} > 0,4 \text{ В}$$

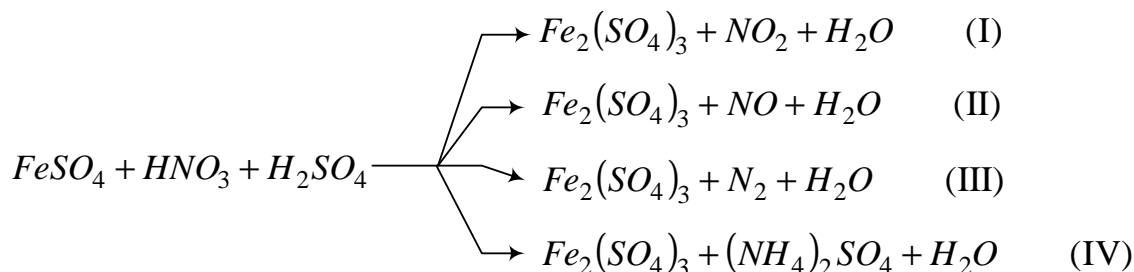
Значит при любых условиях в кислой среде между  $PbO_2$  и  $KI$  будет протекать реакция



В этой реакции окислитель  $PbO_2$  и восстановитель  $KI$  слева, являются более сильными, чем образующиеся справа окислитель  $I_2$  и восстановитель  $PbSO_4$  ( $\varphi_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 > \varphi_{I_2/2I^-}^0$ ).

Таким образом, окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей из более сильных, а из всех возможных при данных условиях реакций в первую очередь (как правило) протекает та, которая имеет наибольшую разность электродных потенциалов. Например, при прибавлении перманганата калия в подкисленный серной кислотой раствор, содержащий одновременно  $KI$  и  $KBr$ , в первую очередь будет протекать реакция  $2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$ , так как для нее  $\left(\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - \varphi_{I_2/2I^-}^0\right) = 1,51 - 0,53 = 0,98$  В, а затем вторая реакция  $2KMnO_4 + 10KBr + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Br_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$ , для которой  $\left(\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - \varphi_{Br_2/2Br^-}^0\right) = 1,51 - 1,06 = 0,45$  В.

Этим правилом можно руководствоваться и при выборе возможных продуктов реакции, например, реакцию между  $FeSO_4$  и  $HNO_3$  можно представить несколькими схемами



Определим разность электродных потенциалов для каждой схемы:

$$\text{(I)} \quad \varphi_{NO_3^-/NO_2}^0 - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,78 - 0,77 = 0,01 \text{ В}$$

$$\text{(II)} \quad \varphi_{NO_3^-/NO}^0 - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,96 - 0,77 = 0,19 \text{ В}$$

$$\text{(III)} \quad \varphi_{NO_3^-/N_2}^0 - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 1,25 - 0,77 = 0,48 \text{ В}$$

$$\text{(IV)} \quad \varphi_{NO_3^-/NH_4^+}^0 - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,87 - 0,77 = 0,10 \text{ В.}$$

Сравнивая рассчитанные разности электродных потенциалов, приходим к выводу, что наиболее вероятной в стандартных условиях является реакция, представленная схемой (III).

Степень (глубина) протекания любой окислительно-восстановительной реакции определяется константой равновесия  $K$ . Связь константы равновесия с разностью электродных потенциалов вытекает из уравнений

$$\Delta G_T^0 = -zF(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0),$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \lg K$$

Отсюда получаем при 298 К

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0)z}{0,0590} \quad (14.15)$$

или

$$K = 10^{\frac{(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0)z}{0,0590}} \quad (14.16)$$

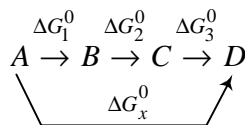
Из уравнения следует: чем больше разность  $(\varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0)$ , тем полнее протекает реакция.

Например, для рассмотренной выше реакции между  $PbO_2$  и  $KI$  в кислой среде константа равновесия, рассчитанная по формуле (14.16), равна

$$K = 10^{\frac{1,114 \cdot 2}{0,0590}} \approx 10^{37,8}$$

Эта константа показывает, что равновесие сильно смещено вправо и реакция протекает практически до конца.

В случае, когда в справочных таблицах отсутствуют необходимые для расчетов численные значения электродных потенциалов, удобно использовать *диаграммы Латимера*, построение которых основано на законе сохранения энергии. Согласно этому закону величина энергии Гиббса не зависит от пути протекания процесса, т.е. для переходов по схеме



справедливо равенство

$$\Delta G_x^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0.$$

Если эти переходы связаны с окислительно-восстановительными процессами, то, учитывая, что  $\Delta G^0 = -zF\varphi^0$ , можно записать равенство

$$-z_x F \varphi_x^0 = -z_1 F \varphi_1^0 - z_2 F \varphi_2^0 - z_3 F \varphi_3^0$$

или после сокращения

$$z_x \varphi_x^0 = z_1 \varphi_1^0 + z_2 \varphi_2^0 + z_3 \varphi_3^0.$$

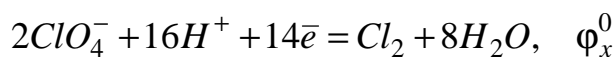


Отсюда

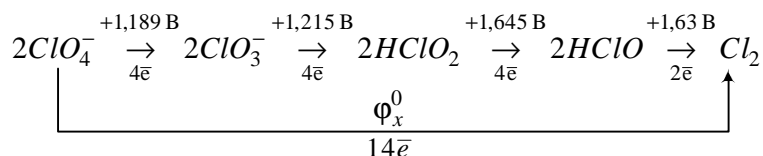
$$\varphi_x^0 = \frac{z_1\varphi_1^0 + z_2\varphi_2^0 + z_3\varphi_3^0}{z_x},$$

где  $\varphi_x^0$  – неизвестный стандартный электродный потенциал;  $\varphi_1^0, \varphi_2^0, \varphi_3^0$  – известные стандартные электродные потенциалы;  $z_x, z_1, z_2, z_3$  – количество передаваемых электронов на каждой стадии.

Составление диаграммы нужно начинать с выбора соответствующих частиц  $A, B, C, D$  и т.д., содержащих нужный химический элемент, затем выполнить закон сохранения массы по отношению к этому элементу, установить количество передаваемых электронов и взять необходимые электродные потенциалы из справочных таблиц. Например, необходимо рассчитать неизвестный стандартный электродный потенциал для полуреакции



Это можно сделать с помощью следующей диаграммы:



Отсюда получаем равенство

$$14\varphi_x^0 = 4 \cdot 1,189 + 4 \cdot 1,215 + 4 \cdot 1,645 + 2 \cdot 1,63 = 19,456 \text{ В},$$

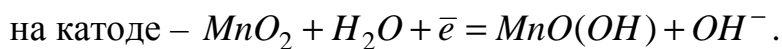
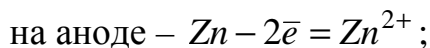
из которого следует, что  $\varphi_x^0 = 1,39 \text{ В}$ , т.е.  $\varphi_{2\text{ClO}_4^- / \text{Cl}_2}^0 = 1,39 \text{ В}$ .

Из громадного количества возможных электрохимических цепей на практике лишь немногие могут служить в качестве источников электрической энергии.

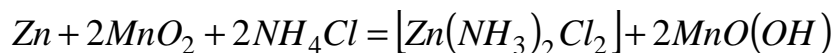
**Химические источники электрической энергии** делят на источники одноразового действия (сухие элементы) и многоразового действия (аккумуляторы).

В обычном наиболее распространенном сухом элементе солевого типа в качестве электролита используется концентрированный раствор хлорида аммония, содержащий некоторое количество хлорида цинка и небольшое количество соли ртути. Ртуть восстанавливается на поверхности цинкового анода и предохраняет его от коррозии, что увеличивает срок хранения элемента. Обычно такой элемент делают в виде цинкового контейнера (действующего как анод), который контактирует со смесью электролита, доведенного до желеобразного состояния путем добавления крахмала или муки. Внутри контейнера находится угольный стержень

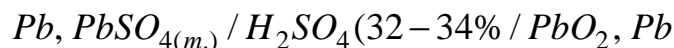
(катод), окруженный смесью  $MnO_2 - C_{(углерод)}$ . В таком элементе при его работе протекают реакции:



Ионы цинка взаимодействуют с раствором  $NH_4Cl$  с образованием различных амминокомплексов, например,  $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$ , и поэтому суммарная реакция в элементе имеет следующий вид:

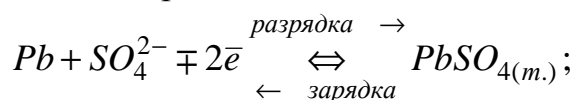


В качестве аккумуляторов могут служить только такие химические источники электрического тока, основные процессы в которых протекают обратимо. Активные вещества, израсходованные в процессе электрохимической реакции, дающей электрическую энергию (разрядка), должны регенерироваться при пропускании через разряженный аккумулятор электрического тока от внешнего источника электрической энергии (зарядка). Наиболее широко используют кислотные (свинцовый) и щелочные (железнодорожный, кадмиево-никелевый, серебряно-цинковый) аккумуляторы. Рассмотрим в качестве примера принцип работы свинцового аккумулятора, который представляет электрохимическую систему

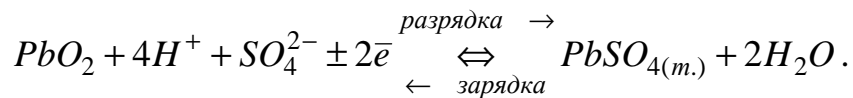


При разрядке и зарядке такого аккумулятора протекают электродные реакции:

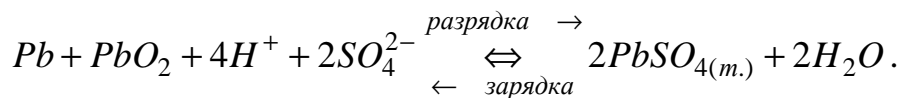
на отрицательном электроде



на положительном электроде



Суммарная реакция



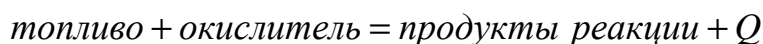
Большие надежды в ходе решения проблемы непосредственного преобразования химической энергии в электрическую связываются с **топливными элементами**, в которых это преобразование осуществляется за счет электрохимического окисления обычного топлива. Понятие «топливный элемент» охватывает любой элемент, в который непрерывно подаются

реагенты и из которого непрерывно отводятся продукты реакции, так что он может давать электроэнергию неопределенно долго. Основным преимуществом топливного элемента перед другими источниками тока является высокий коэффициент полезного действия (кпд).

Термодинамический кпд топливного элемента определяется, как и для тепловой машины, отношением работы, которую выполняет элемент, к тепловому эффекту реакции. При этом получается

$$\frac{zF\varepsilon}{Q} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}. \quad (14.17)$$

В топливном элементе суммарная реакция горения топлива



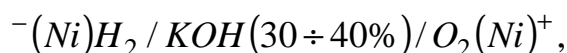
расчленяется на две сопряженные электрохимические реакции, протекающие на электродах с участием электронов:

на аноде  $\text{топливо} - z\bar{e} = \text{продукты окисления топлива}$ ;

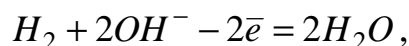
на катоде  $\text{окислитель} + z\bar{e} = \text{продукты восстановления окислителя}$ .

Так как для реакции горения  $\Delta H < 0$ , то термодинамический кпд топливного элемента согласно формуле (14.17) зависит от величины и знака изменения энтропии в ходе реакции ( $\Delta S$ ). Если  $\Delta S > 0$ , то кпд больше единицы за счет тепла, поглощаемого элементом из внешней среды, и, наоборот, если  $\Delta S < 0$ , то кпд меньше единицы и соответствующая часть теплового эффекта реакции, равная  $T\Delta S$ , рассеивается в виде тепла в окружающую среду.

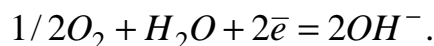
В качестве примера рассмотрим принцип работы водородно-кислородного топливного элемента. При изготовлении такого элемента обычно используют мелкопористые угольные или никелевые электроды, погруженные в щелочной раствор электролита. Такой элемент можно представить схемой



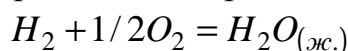
где на аноде идет реакция



а на катоде



Суммарная реакция протекает с образованием воды



Другие виды топлива ( $CO$ , углеводороды, нефтепродукты, угольная пыль и др.) могут быть использованы в топливных элементах только при повышенных температурах (выше 673 К). В таких высокотемпературных

элементах в качестве электролита используют расплавы углекислых солей щелочных металлов либо твердые электролиты, обладающие ионной проводимостью в твердом состоянии.

В топливном элементе одновременно с электроэнергией можно получать и ряд ценных органических соединений, например, если в качестве восстановителя (топлива) использовать изопропиловый спирт, то в качестве продукта реакции образуется ацетон. Вместо изопропилового спирта можно использовать и более простое и дешевое сырье – углеводороды.

Таким образом, хотя практический КПД существующих в настоящее время топливных элементов значительно ниже теоретического (составляет 50 – 80 %), он существенно превосходит КПД современных теплоэлектростанций (их КПД ~ 30 %). Поэтому в перспективе можно ожидать широкого применения топливных элементов в качестве источника электроэнергии для транспорта, космоса, питания средств связи и т.д.

**Электролиз.** При пропускании через электрохимические системы электрического тока от внешнего источника электрической энергии (выпрямителя, аккумулятора, батареи) в них возникают химические превращения веществ. *Окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролитов, называется электролизом.*

На поверхности электрода, подключенного к отрицательному полюсу источника постоянного тока (катод), ионы, молекулы или атомы присоединяют электроны, т.е. протекает реакция электрохимического восстановления. На положительном электроде (анод) происходит отдача электронов, т.е. реакция окисления. В результате электролиза на электродах (катоде и аноде) выделяются соответствующие продукты восстановления и окисления.

Если в растворе или расплаве одновременно присутствуют несколько окислителей (восстановителей), то очередность их восстановления (окисления) на электродах будет зависеть от величины их электродных потенциалов. На катоде будет восстанавливаться наиболее активный из присутствующих окислителей, т.е. имеющий наиболее положительный электродный потенциал, а на аноде будет окисляться наиболее активный восстановитель, т.е. имеющий наименьший электродный потенциал. Однако это правило выполняется только в том случае, когда отсутствует явление *перенапряжения*, которое связано с торможением процесса переноса заряда через поверхность раздела «металл – электрод – электролит» и приводит к отклонению электродного потенциала от равновесного. В этом случае

реальный электродный потенциал отличается от равновесного на величину перенапряжения  $\eta$ . Численное значение перенапряжения зависит от материала электрода (табл. 14.2).

Табл. 14.2

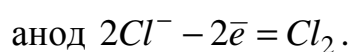
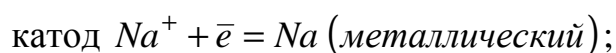
Влияние материала электрода на водородное и кислородное перенапряжение  $\eta$

№ пп	Материал электрода	Перенапряжение, В	
		водорода	кислорода
1	<i>Pt</i> (черненная)	0	0,25
2	<i>Pt</i> (гладкая)	0,08	0,25
3	<i>Ag</i>	0,15	0,41
4	<i>Ni</i>	0,21	0,06
5	<i>Cu</i>	0,23	–
6	<i>Zn</i>	0,70	–
7	<i>Hg</i>	0,78	–

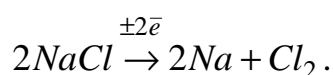
Электролиз может проводиться с использованием нерастворимых (инертных) анодов (*Pt*, *Au*, *Ir*, графит или уголь, стеклоуглерод и др.) и растворимых (активных) анодов. Инертные аноды при электролизе служат лишь передатчиками электронов, а растворимые – окисляются (расходуется).

Характер протекания электролиза и вид продуктов, образующихся при этом, зависит также от природы, состояния и состава электролитной среды.

Электролиз расплава соли, например, *NaCl*, сопровождается восстановлением катиона на катоде и окислением аниона на аноде:



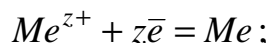
Суммарное уравнение электролиза расплава хлорида натрия



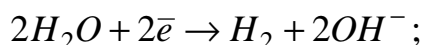
Электролиз водных растворов электролитов имеет ряд особенностей, связанных с возможностью участия в окислительно-восстановительных процессах воды. Вид продуктов, образующихся на катоде и аноде, будет зависеть от состояния электродных потенциалов окислителей и восстановителей, находящихся в растворе, материала электродов, возможного перенапряжения, концентрации электролита и других факторов.

Сравнивая стандартные электродные потенциалы, можно указать следующие случаи восстановительных процессов на катоде в водных растворах:

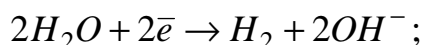
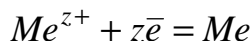
1) катионы металлов, расположенных в ряду напряжений после водорода (имеют положительный электродный потенциал), почти полностью восстанавливаются до металла



2) катионы металлов с отрицательными значениями электродных потенциалов от лития до алюминия (включительно) на катоде не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются молекулы воды



3) катионы металлов с электродными потенциалами меньше, чем у водорода, но больше, чем у алюминия, восстанавливаются одновременно с молекулами воды, т.е. на катоде одновременно протекают процессы

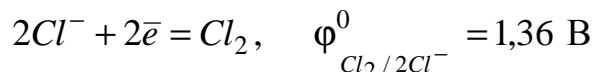


4) при наличии в растворе катионов нескольких металлов легче всего разряжаются катионы того металла, которому отвечает наиболее положительный потенциал.

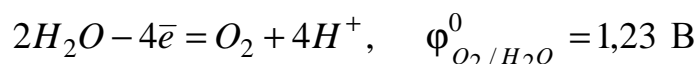
Характер процессов, протекающих на аноде, зависит как от электролита, так и от материала анода. Нерастворимые аноды не претерпевают окисления в ходе электролиза, а растворимые окисляются (разрушаются) и переходят в раствор в виде ионов.

На нерастворимых (инертных) анодах в ходе электролиза окисляются анионы или молекулы воды.

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме  $HF$  и фторидов) на аноде окисляются анионы, а не молекулы воды. В случае  $HCl$  и хлоридов это связано с кислородным перенапряжением, так как из сравнения стандартных электродных потенциалов для процессов

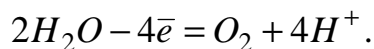


и

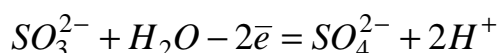


следует, что  $\varphi_{O_2/H_2O}^0 < \varphi_{Cl_2/2Cl^-}^0$ , а значит, на аноде должен протекать второй процесс – окисление молекул воды. Однако вследствие кислородного перенапряжения реально протекает первый процесс и на аноде выделяется хлор.

При электролизе кислородсодержащих кислот и растворов их солей с максимальной степенью окисления неметалла на аноде окисляются не анионы, а молекулы воды с выделением кислорода

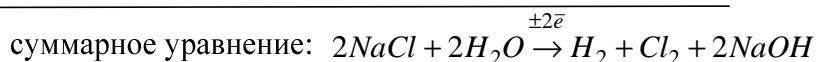
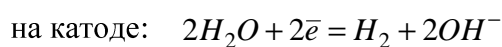


Анионы, содержащие неметалл в промежуточной степени окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  и т.д.), сами окисляются на аноде, например

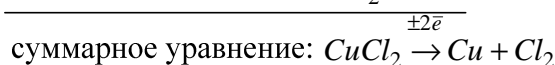
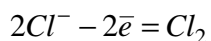
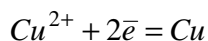


Рассмотрим примеры наиболее характерных случаев электролиза с учетом указанных выше закономерностей:

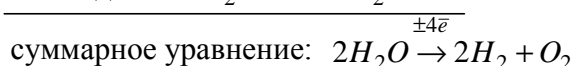
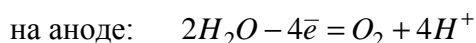
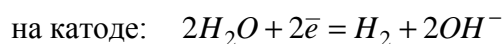
1) электролиз водного раствора  $NaCl$  на инертных электродах



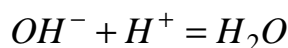
2) электролиз водного раствора  $CuCl_2$  на инертных электродах



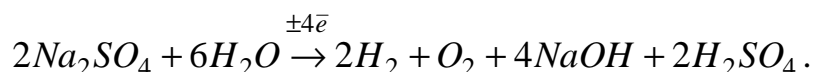
3) электролиз водного раствора  $Na_2SO_4$  на инертных электродах



Если катодное и анодное пространства не разделены, то при перемешивании раствора протекает реакция

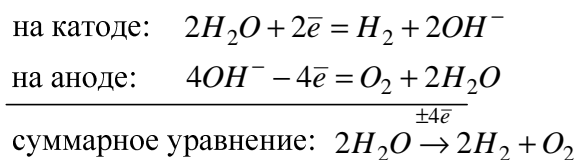


и таким образом количество соли  $Na_2SO_4$  в растворе остается неизменным; происходит только электрохимическое разложение воды. Разделение катодного и анодного пространств диафрагмой приведет к накоплению в катодном пространстве щелочи  $NaOH$ , а в анодном – кислоты  $H_2SO_4$ , и тогда суммарное уравнение электролиза примет вид



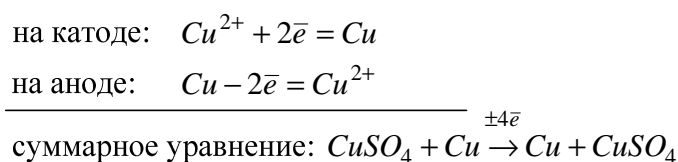
Следовательно, проведение электролиза водного раствора  $Na_2SO_4$  в электролизере с диафрагмой позволяет получить четыре новых продукта ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $NaOH$  и  $H_2SO_4$ );

4) электролиз водного раствора  $NaOH$  на инертных электродах



При электролизе водных растворов щелочей происходит электрохимическое разложение воды;

5) электролиз водного раствора  $CuSO_4$  с медным анодом



Медный электрод в ходе электролиза растворяется, а на катоде выделяется медь. Этот процесс используется при электрохимическом рафинировании (например, получении особо чистой меди). Анод изготавливается из технической меди, а катод – из высокочистой. В ходе электролиза анод растворяется, примеси остаются в растворе, а на катоде выделяется чистая медь.

Для того чтобы протекал процесс электролиза, напряжение, подаваемое на электроды, должно быть не меньше некоторой определенной величины, характерной для данного процесса. Это напряжение называется *напряжением разложения*. В простейшем случае оно определяется как разность потенциалов гальванического элемента, построенного с учетом продуктов электролиза. Например, при электролизе  $HI$ ,  $HBr$ ,  $HCl$  напряжение разложения почти совпадает с величиной, рассчитанной с использованием стандартных электродных потенциалов электрохимической цепи  $Pt / H_2 / HX / X_2 / Pt$ , в которой протекает реакция, обратная реакции при электролизе, т.е.

$$U_{\text{разлож.}} \approx \varphi_{X_2/2X^-}^0 - \varphi_{2H^+/H_2}^0,$$

где  $X$  – галоген.

В большинстве же случаев напряжение разложения определяется опытным путем, так как требует учета перенапряжения, возникающего на электродах.



Количественное соотношение при электролизе между выделившимся веществом и прошедшим через электролит электричеством выражается двумя законами Фарадея.

**Первый закон Фарадея.** Количества веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит. Масса вещества, выделяющаяся на электроде при прохождении одного кулона электричества, называется молярной массой электрохимических эквивалентов вещества  $B$  и обозначается символом  $M_{\text{эх}}(B)$ .

**Второй закон Фарадея.** Одинаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные массы различных веществ. Для выделения 1 моль<sub>экв</sub> вещества необходимо  $\sim 96500$  Кл электричества. Эта константа называется числом Фарадея и обозначается буквой  $F$ .

Из законов Фарадея вытекают следующие соотношения:

$$m(B) = \frac{M\left(\frac{1}{z}B\right) \cdot Q}{F} = M\left(\frac{1}{z}B\right) \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{M(B) \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F} = M_{\text{эх}}(B) \cdot I \cdot \tau, \quad (14.18)$$

где  $M(B)$  – молярная масса вещества  $B$ , г/моль или кг/моль;  $M\left(\frac{1}{z}B\right)$  – молярная масса эквивалентов  $B$ , г/моль<sub>экв</sub> или кг/моль<sub>экв</sub>;  $M_{\text{эх}}(B)$  – молярная масса электрохимических эквивалентов вещества  $B$ , равная  $M\left(\frac{1}{z}B\right)/F$ ;  $Q$  – количество электричества, Кл;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время, с;  $z$  – эквивалентное число, равное количеству передаваемых электронов одной частицей вещества  $B$ ;  $m(B)$  – масса выделившегося при электролизе вещества  $B$ , г или кг.

Об эффективности электролиза свидетельствует *выход по току*  $BT$ , который рассчитывается по формуле

$$BT = \frac{m(B)_{\text{практ.}}}{m(B)_{\text{теор.}}} = \frac{m(B)_{\text{практ.}}}{M_{\text{эх}}(B) \cdot I \cdot \tau}, \quad (14.19)$$

где  $m(B)_{\text{практ.}}$  и  $m(B)_{\text{теор.}}$  – масса вещества  $B$ , выделившаяся в ходе электролиза и масса вещества  $B$ , рассчитанная по формуле (14.18), – теоретическая масса.

Электрохимические процессы широко применяются в различных областях современной техники, в научных исследованиях. В химической промышленности электролизом получают хлор, фтор, щелочи, хлораты, перхлораты, надсерную кислоту, персульфаты, водород, кислород и т.д.

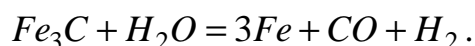
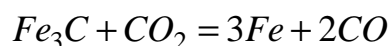
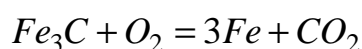
В цветной металлургии электролиз используется для извлечения металлов из руд и их очистки. Электролиз применяется для размерной обработки деталей, нанесения металлических покрытий (защитных и декоративных), получения различных деталей методом гальваностегии (наращиванием металла можно получать изделия самой сложной формы), для изготовления различных копий (гальванопластика). Кроме того, электролиз лежит в основе получения оксидных защитных пленок на металлах (анодирование), электрополирования, окрашивания поверхности металлов, очистки воды и т.д.

**Коррозия металлов.** Окислительно-восстановительные процессы лежат также в основе крайне негативного процесса – *коррозии металлов*. **Коррозия** – это разрушение металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. При этом металлы переходят в окисленное состояние и теряют присущие им свойства.

Процесс коррозии протекает самопроизвольно, так как сопровождается выделением тепла и ростом энтропии, поэтому при любых температурах  $\Delta G < 0$ . Потери металлов от коррозии громадны и составляют приблизительно 20 % ежегодной выплавки металлов. Еще больший ущерб связан с порчей различных изделий, вызванной коррозией: затраты на ремонт или на замену выведенных из строя коррозией металлических конструкций и аппаратов превышают стоимость металла, из которого они изготовлены.

По механизму коррозионного процесса выделяют два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую

**Химическая коррозия** – это процесс, протекающий за счет гетерогенной окислительно-восстановительной реакции. Продукты коррозии образуются непосредственно на корродируемых участках. В зависимости от агрегатного состояния агрессивной среды различают газовую коррозию (окисление металлов при нагревании до высоких температур в газовой атмосфере) и коррозию в жидких неэлектролитах. Наиболее часто встречается газовая коррозия, например коррозия деталей нагревательных печей, коррозия металлов при термообработке и т.д. На скорость газовой коррозии влияют различные факторы, прежде всего, температура и состав газовой среды. Например, при нагревании стали в газовой среде, содержащей кислород,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , на ее поверхности не только образуется оксидная пленка (окалина), но и происходят реакции обезуглероживания



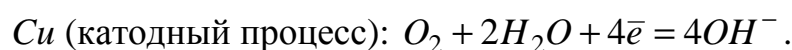
В результате поверхность стали обедняется цементитом  $Fe_3C$ . При длительном нагревании обеднение цементитом проникает в глубину на несколько миллиметров и оказывает влияние на твердость и прочностные характеристики металла.

Появление в результате последней реакции в газовой среде водорода приводит к его растворению в металле и вызывает водородную хрупкость стали.

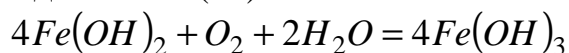
**Электрохимическая коррозия** металлов возникает на границе раздела фаз металл – электролит при совместном протекании анодной реакции ионизации металла и катодной реакции восстановления тех или иных ионов и молекул на поверхности металла. Следовательно, основной причиной электрохимической коррозии является возникновение гальванических элементов (гальванических или коррозионных пар).

В качестве анода выступает корродируемый металл, а в качестве катода могут выступать:

а) металл, находящийся в ряду напряжений правее корродируемого металла, например, при контакте железа и меди во влажном воздухе образуется гальванический элемент, в котором анодом является железо, а катодом – медь:  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$  В,  $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337$  В. При работе такого гальванического элемента железо окисляется (разрушается), а кислород воздуха восстанавливается на меди

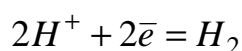


Образующиеся ионы  $Fe^{2+}$  соединяются в электролитной среде с ионами  $OH^-$ , образуется гидроксид  $Fe(OH)_2$ , который окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III)



Далее  $Fe(OH)_3$  постепенно переходит в кристаллическое состояние, приобретая состав  $FeO(OH)$ .

Если электролитная среда кислая ( $pH < 7$ ), то роль окислителя выполняют не молекулы кислорода, а ионы водорода, и тогда на меди идет реакция



Таким образом, при  $pH \geq 7$  коррозия протекает с кислородной деполаризацией, а при  $pH < 7$  – с водородной деполаризацией;

б) соединение металла, находящееся на его поверхности, например, участки металла, покрытые оксидной пленкой в электролитной среде выступают в роли катода;

в) различные загрязнения на поверхности металла выполняют роль катода;

г) участки металла, контактирующие с электролитной средой, содержащей более высокую концентрацию окислителя. Та часть металла, которая при этом контактирует с электролитной средой с меньшей концентрацией окислителя, выступает в роли анода. Например, коррозия металла под каплей воды (рис. 14.3). Кислород из воздуха быстрее проникает к тем участкам поверхности металла, которые прилегают к периферии капли, где он восстанавливается; в центре капли происходит растворение металла.

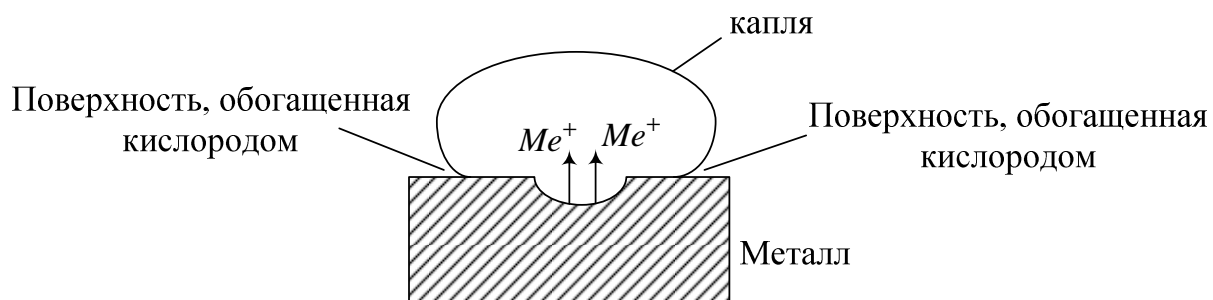


Рис. 14.3. Возникновение коррозии в результате неодинаковой аэрации капли воды

В зависимости от характера среды электрохимическая коррозия подразделяется на следующие типы:

1. Коррозия в растворах электролитов (солей, кислот, оснований, в морской воде, природной воде).
2. Атмосферная коррозия.
3. Почвенная коррозия.
4. Аэрационная коррозия – разрушение металла вследствие неодинакового доступа кислорода воздуха к различным его частям.
5. Морская коррозия.
6. Биокоррозия – разрушение металлов под влиянием продуктов жизнедеятельности бактерий и других организмов.
7. Электрокоррозия – коррозия под действием блуждающих токов.

Скорость коррозии  $V_{кор.}$  зависит от многих факторов: химического состава металла, его структуры, химического состава и свойств электролитной среды, температуры. Она может быть вычислена по формуле

$$V_{кор.} = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau}, \quad (14.20)$$

где  $m_0$  – масса исходного образца;  $m$  – масса образца после удаления продуктов коррозии;  $S$  – площадь образца;  $\tau$  – время.

Для защиты металлов от коррозии применяют различные методы. К ним относятся:

1. Защитные покрытия – изоляция металла от агрессивной среды с помощью металлических ( $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Cr$ ,  $Au$  и др.), неметаллических (эмали, цементы, каучуки, пластмассы, лаки, краски и др.), химических (оксиды, фосфаты) покрытий.

2. Изменение состава технического металла (различные сплавы), например, введение в сталь более 13 % хрома делает ее нержавеющей.

3. Изменение состава коррозионной среды, т.е. введение в нее определенных веществ – *ингибиторов* коррозии – или удаление вредных примесей из окружающей среды. В качестве ингибиторов (замедлителей) коррозии используются различные неорганические и органические вещества, которые подбирают опытным путем для каждого металла и каждой агрессивной среды.

4. Электрохимическая защита, которая может быть реализована в виде катодной или анодной защиты. Катодная защита металла может осуществляться или присоединением его к более активному металлу (*протекторная защита*), или наложением на него более отрицательного потенциала (отрицательнее, чем  $\varphi_{Me^{z+}/Me}^0$ ). В случае протекторной защиты металл-протектор выполняет роль анода (разрушается), а защищаемый металл – роль катода. При анодной защите защищаемый металл выполняет роль анода, но на него подается потенциал, соответствующий потенциалу пассивирования этого металла, т.е. формированию на поверхности защитной пленки, которая препятствует коррозии.

## Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Какие процессы называются окислительно-восстановительными?
2. Какую степень окисления имеют в соединениях:
  - а) щелочные металлы;
  - б) *Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd*;
  - в) кислород в оксидах, пероксидах, надпероксидах, озонидах;
  - г) водород в гидридах?
3. На каких положениях основывается теория окисления – восстановления?
4. На какие типы делят окислительно-восстановительные процессы по механизму протекания?
5. Какие особенности характерны для окислительно-восстановительных реакций?
6. Какие реакции называются электрохимическими?
7. Что нужно знать для составления окислительно-восстановительных реакций?
8. Какие вещества и ионы относятся к типичным окислителям?
9. Какие вещества и ионы относятся к типичным восстановителям?
10. На какие типы делятся окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры.
11. Какова последовательность действий при составлении окислительно-восстановительных реакций?
12. В чем смысл метода электронного баланса? Покажите применение этого метода на конкретном примере.
13. В чем недостатки метода электронного баланса?
14. В чем смысл электронно-ионного метода? Покажите последовательность действий при составлении окислительно-восстановительной реакции электронно-ионным методом.
15. Запишите выражения для константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.
16. Как влияет изменение концентрации и температуры на скорость окислительно-восстановительной реакции?
17. Как влияет катализатор на характер протекания окислительно-восстановительных реакций?
18. Применим ли закон эквивалентов к окислительно-восстановительным реакциям? Как определяют эквивалентное число для окислителей и восстановителей?

19. Как устроен гальванический элемент Якоби – Даниэля?
20. Что происходит при погружении металла в раствор его соли? Проиллюстрируйте это на примере цинка и меди.
21. От чего зависит электродный потенциал?
22. Что происходит при работе гальванического элемента?
23. Как называется электрод, на котором протекает процесс: а) окисления; б) восстановления?
24. Как правильно изображают символ электродного потенциала для сопряженной пары? Покажите на примерах.
25. Как определяют напряжение гальванического элемента? В чем смысл правила «правого плюса»?
26. Какой электрод принят в качестве стандартного? Объясните его устройство и принцип работы.
27. Как определяют электродный потенциал любого электрод? Покажите на примере измерения стандартного электродного потенциала цинка.
28. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства металлов в ряду напряжений? Почему литий превосходит по восстановительной способности другие металлы в водных растворах?
29. Напишите уравнение Нернста. Какой вид имеет это уравнение для различных электродных процессов?
30. Зависит ли электродный потенциал от рН среды? Покажите на примере.
31. Какова связь энергии Гиббса с разностью электродных потенциалов?
32. В каком случае окислительно-восстановительные процессы протекают самопроизвольно? Приведите примеры.
33. Чем необходимо руководствоваться при выборе возможных продуктов реакции? Приведите примеры.
34. Чем определяется степень (глубина) протекания любой окислительно-восстановительной реакции? Запишите выражение для константы равновесия. Приведите примеры.
35. Для чего используются диаграммы Латимера? На чем основано их построение? Приведите примеры.
36. Каков принцип работы сухого солевого источника электрической энергии?
37. Каков принцип работы свинцового кислотного аккумулятора?
38. Каков принцип работы топливного элемента?
39. Как определяется термодинамический коэффициент полезного действия топливного элемента?

40. Какие процессы протекают в водородно-кислородном топливном элементе?

41. Какой процесс называется электролизом?

42. Какие процессы протекают на электродах при электролизе?

43. В какой последовательности восстанавливаются окислители и окисляются восстановители при электролизе? Что называется перенапряжением? На что влияет перенапряжение? От чего оно зависит?

44. Как протекает процесс электролиза в расплавах?

45. Какие возможны случаи восстановительных процессов на катоде в водных растворах?

46. От чего зависит характер процессов, протекающих на аноде при электролизе водных растворов? Как влияет перенапряжение на эти процессы? Приведите примеры.

47. Приведите примеры наиболее характерных случаев электролиза в водных растворах.

48. В чем особенность электролиза с растворимым анодом? Где используется такой электролиз?

49. Сформулируйте законы Фарадея и запишите формулу для расчета массы выделившегося при электролизе вещества.

50. Как определяется выход по току?

51. Где используются электрохимические процессы?

52. Что называют коррозией металлов?

53. Как протекает химическая коррозия? К каким последствиям она приводит? Покажите на примере газовой коррозии.

54. Когда возникает электрохимическая коррозия? Рассмотрите возможные случаи электрохимической коррозии. Приведите примеры.

55. На какие типы подразделяется электрохимическая коррозия в зависимости от характера среды?

56. Как определяется скорость коррозии? От чего она зависит?

57. Какие методы защиты металлов от коррозии известны? Как они реализуются?



## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ для самостоятельной работы

### Основная

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2003. – 744 с.
2. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – 4-е изд., стереотип. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
3. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Я.А. Угай. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 528 с.
4. Лидин, Р.А. Задачи по общей и неорганической химии: учеб. пособие для студентов вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина – М.: Владос, 2004. – 383 с.
5. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 384 с.

### Дополнительная

6. Новиков, Г.И. Общая и неорганическая химия / Г.И. Новиков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2007. – 831 с.
7. Суворов, А.В. Общая химия / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1994. – 624 с.
8. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / сост. И.М. Жарский, А.Л. Кузьменко, С.Е. Орехова; под ред. Г.И. Новикова. – Минск: Дизайн ПРО, 1998. – 224 с.
9. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т. / Б.В. Некрасов. – 3-е изд., перераб и доп. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 656 с.
10. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т. / Б.В. Некрасов. – 3-е изд., перераб и доп. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 656 с.
11. Некрасов, Б.В. Учебник общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1981. – 560 с.
12. Карапетьянц, М.Х. Введение в теорию химических процессов / М.Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб и доп. – М.: Высш. шк., 1981. – 333 с.
13. Карапетьянц, М.Х. Строение вещества: учеб. для вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1978. – 304 с.
14. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. – М.: Высш. шк., 1988. – 271 с.

15. Краснов, К.С. Молекулы и химическая связь / К.С. Краснов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 295 с.
16. Коттон, Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. Ю.А. Устынюка. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Мир, 1979. – 677 с.
17. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. / Г. Реми; пер. с нем. А.И. Григорьева. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 824 с.
18. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. / Г. Реми; пер. с нем. А.И. Григорьева. – М.: Мир, 1974. – Т. 2. – 775 с.
19. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиновой. – 22-е изд., перераб. и доп. – Л., Химия, 1984. – 264 с.
20. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл; пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – Т.1. – 541 с.
21. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл; пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – Т. 2. – 530 с.
22. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
23. Общая химия в формулах, определениях, схемах / И.Е. Шиманович [и др.]; ред. В.Ф. Тикавый. – Минск: Універсітэцкае, 1996. – 528 с.
24. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная шк., 2005. – 608 с.
25. Новиков, Г.И. Основы общей химии / Г.И. Новиков. – М.: Высш. шк., 1988. – 431 с.
26. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. / Н.В. Коровин. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.
27. Дикерсон, Р. Основные законы химии: в 2 т. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 652 с.
28. Дикерсон, Р. Основные законы химии: в 2 т. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Т. 2. – 620 с.
29. Новікаў, Г.І. Асновы агульнай хіміі / Г.І. Новікаў, І.М. Жарскі. – Мінск: Выш. шк., 1995. – 656 с.
30. Свиридов, В.В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии: учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. – Мінск: Універсітэцкае, 1991. – 350 с.
31. Свиридов, В.В. Неорганический синтез / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Василевская. – 2-е изд., перераб. и доп. – Мінск: Універсітэцкае, 2000. – 224 с.

32. Семенов, И.Н. Химия: учеб. для вузов / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – СПб.: Химиздат, 2000. – 656 с.
33. Воробьев, А.Ф. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / А.Ф. Воробьев [и др.]. – М.: Академкнига, 2004. – Т. 1: Теоретические основы химии. – 373 с.
34. Воробьев, А.Ф. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / А.Ф. Воробьев [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – Т. 2: Химические свойства неорганических веществ. – 543 с.
35. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учеб пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадычина. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2002. – 368 с.
36. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; ред. Р.А. Лидин. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 2003. – 480 с.
37. Лидин, Р.А. Общая и неорганическая химия в вопросах: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
38. Аликберова, Л.Ю. Практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Л.Ю. Аликберова [и др.]. – М.: Владос, 2004. – 320 с.
39. Свиридов, В.В. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие для студентов / В.В. Свиридов [и др.]. – Минск: Высш. шк., 2003. – 96 с.
40. Швайнер, Д. Неорганическая химия: учеб.: в 2 т. / Д. Швайнер, П. Эткинс; пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – Т. 1. – 487 с.
41. Швайнер, Д. Неорганическая химия: учеб.: в 2 т. / Д. Швайнер, П. Эткинс; пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 680 с.
42. Пиментел, Дж. Возможности химии сегодня и завтра / Дж. Пиментел, Дж. Кунрод. – М.: Мир, 1992. – 288 с.

*Учебное издание*

ГАЛУШКОВ Павел Акимович

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ**

Учебно-методический комплекс  
для студентов специальности 1-48 01 03  
«Химическая технология природных энергоносителей  
и углеродных материалов»

В трех частях

Часть 1

Редактор *Г.А. Тарасова*

Дизайн обложки *В.А. Виноградовой*

---

Подписано в печать 14.04.10. Формат 60x84 1/16. Гарнитура Таймс. Бумага офсетная.  
Ризография. Усл. печ. л. 16,94 + вкл. Уч.-изд. л. 15,25. Тираж 70 экз. Заказ 589.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
учреждение образования «Полоцкий государственный университет»

ЛИ № 02330/0548568 от 26.06.2009      ЛП № 02330/0494256 от 27.05.2009

211440 г. Новополоцк, ул. Блохина, 29