

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1. Теоретические основы

Д. А. Кожев, С. В. Смарыгин

УЧЕБНИК
5-е издание



РГАУ – МСХА
имени
К. А. Тимирязева



УМО СПО рекомендует



Юрайт
ЮРИДИЧЕСКАЯ

biatio-online.ru



РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ — МСХА имени К. А. ТИМИРЯЗЕВА

Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Теоретические основы

УЧЕБНИК ДЛЯ СПО

5–е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом
среднего профессионального образования в качестве
учебника для студентов образовательных учреждений
среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 546(075.32)

ББК 24.1я723

К54

Авторы:

Князев Дмитрий Анатольевич — доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации. До 2013 года занимал должность профессора кафедры неорганической и аналитической химии факультета почвоведения, агрохимии и экологии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева;

Смарьгин Сергей Николаевич — доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии факультета почвоведения, агрохимии и экологии Российского государственного аграрного университета — МСХА имени К. А. Тимирязева.

Рецензенты:

Гусакова Н. Н. — доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии, агрохимии и почвоведения Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации;

Еремин В. В. — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Князев, Д. А.

К54

Неорганическая химия. В 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник для СПО / Д. А. Князев, С. Н. Смарьгин. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 253 с. [цв. вклейка в 2 с.] — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-534-04048-7 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-04049-4

Учебник состоит из двух частей: «Теоретические основы» и «Химия элементов». В первой части изложены основы общей химии с элементами физико-химических сведений. Во второй части рассмотрены свойства простых веществ и соединений химических элементов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, начиная с водорода и щелочных металлов. Материал учебника имеет нетрадиционную структуру, что позволяет создать в сознании студентов необходимую систему химических знаний, ориентированную на их будущую специальность. После каждой главы приведены контрольные вопросы.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, изучающих неорганическую химию, агрохимию и почвоведение, а также аспирантов, преподавателей и специалистов по неорганической химии.

УДК 546(075.32)

ББК 24.1я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-04048-7 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-04049-4

© Князев Д. А., Смарьгин С. Н., 2012

© Князев Д. А., Смарьгин С. Н., 2015,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

Оглавление

Предисловие	7
Глава 1. Химия и сельское хозяйство	9
1.1. Химия: наука и технология	9
1.2. Химизация сельского хозяйства	11
1.3. Влияние химии на биологические и сельскохозяйственные науки	14
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	16
Глава 2. Основные понятия и законы стехиометрии	17
2.1. Основные понятия стехиометрии	17
2.2. Законы стехиометрии	18
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	23
Глава 3. Скорость химической реакции	24
3.1. Скорость химической реакции	24
3.2. Закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции	28
3.3. Зависимость скорости реакции от температуры	30
3.4. Катализ	32
3.5. Значение химической кинетики	34
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	35
Глава 4. Химическое равновесие	37
4.1. Основные понятия и признаки химического равновесия	37
4.2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	43
4.3. Значение химических равновесий в природе	46
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	47
Глава 5. Энергетика химических реакций	48
5.1. Основные понятия	48
5.2. Энтальпия	49
5.3. Энтропия	57
5.4. Энергия Гиббса	64
5.5. Значение и применение энергетики химических реакций	67
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	72
Глава 6. Растворы. Причины образования и состав	73
6.1. Причины образования растворов	73
6.2. Способы выражения состава растворов	77
6.3. Значение растворов в химии и биологии	80
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	80

Глава 7. Растворы сильных электролитов	81
7.1. Диссоциация сильных электролитов	81
7.2. Коэффициенты активности	84
7.3. Энергия кристаллической решетки и растворимость солей и оснований в воде	88
7.4. Произведение растворимости и растворимость малорастворимых солей и оснований	89
7.5. Термодинамика растворения сильных электролитов	91
7.6. Значение сильных электролитов в природе	93
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>93</i>
Глава 8. Растворы слабых электролитов	95
8.1. Диссоциация слабых электролитов	95
8.2. Типы слабых электролитов	97
8.3. Термодинамика диссоциации слабых электролитов в растворах	99
8.4. Ионное произведение воды	101
8.5. Водородный показатель	102
8.6. Буферные растворы.....	106
8.7. Гидролиз солей.....	108
8.8. Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии, геохимии	118
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>119</i>
Глава 9. Строение атома	120
9.1. Электроны и атомное ядро.....	120
9.2. Квантово-механические принципы строения вещества	121
9.3. Квантовые числа. Энергии и конфигурации электронных орбиталей атома.....	126
9.4. Орбитали, энергетические подуровни и уровни электронов в атоме	133
9.5. Электронный остов и орбитали валентных уровней атома.....	136
9.6. Значение теории строения атома в химии и биологии	138
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>138</i>
Глава 10. Периодический закон Д. И. Менделеева	139
10.1. Современная формулировка периодического закона	139
10.2. Структура периодической системы Д. И. Менделеева	140
10.3. Периодичность изменения свойств атомов элементов.....	145
10.4. Периодичность изменения общих химических свойств элементов.....	149
10.5. Периодическая система и распространенность химических элементов в природе.....	152
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>156</i>
Глава 11. Химическая связь.....	158
11.1. Типы и характеристики химической связи	158
11.2. Метод валентных связей	167

11.3. Метод молекулярных орбиталей.....	183
11.4. Твердое состояние	190
11.5. Применение теории химической связи в химии и биологии	200
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>206</i>
Глава 12. Окислительно-восстановительные реакции	207
12.1. Степень окисления. Окислители и восстановители.....	207
12.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	212
12.3. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы	216
12.4. Уравнение Нернста, направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах и константы их равновесия	222
12.5. Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и сельском хозяйстве	225
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>226</i>
Глава 13. Комплексные соединения	228
13.1. Основные представления о структуре комплексных соединений	228
13.2. Номенклатура комплексных соединений.....	230
13.3. Хелаты и комплексы с макроциклическими лигандами.....	232
13.4. Многоядерные комплексы.....	236
13.5. Комплексные соединения в водных растворах	237
13.6. Теория координационной связи	245
13.7. Значение комплексных соединений в биологии и сельском хозяйстве	251
<i>Вопросы и задания для самоконтроля.....</i>	<i>252</i>
Литература	253

Предисловие

Данный учебник соответствует Федеральным государственным образовательным стандартам среднего профессионального образования и примерным программам по неорганической химии для студентов, обучающихся по направлениям агрономического образования.

Со времени выхода в свет первого издания (1990) учебника были получены новые соединения, само существование которых раньше казалось маловероятным. Изменились технологии синтеза некоторых веществ. Благодаря внедрению новых методов исследования и более совершенных приборов стало возможным с большей точностью определять характеристики веществ. Возросшее понимание важности защиты окружающей среды стало причиной более пристального изучения химии биогенных и токсичных элементов, в том числе их поведения в почвах, растительных и животных организмах, в организме человека. Все эти достижения современной неорганической химии и смежных с ней дисциплин нашли отражение в пятом издании учебника.

С учетом рекомендаций ИЮПАК переработаны периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева и глава «Периодический закон Д. И. Менделеева». В периодическую таблицу включены сведения об элементах, названия которых утверждены ИЮПАК в 2012 г., внесены уточненные атомные массы, для десяти элементов, атомные массы которых не являются постоянными, а зависят от происхождения образцов, в квадратных скобках приведены интервалы (нижний и верхний пределы) относительной атомной массы.

В соответствии с ФГОС СПО в результате освоения дисциплины студент должен освоить:

трудовые действия

- владеть навыками расчетов с использованием основных химических понятий и законов;

необходимые умения

- использовать свойства химических веществ в лабораторной и производственной практике;

необходимые знания

- основные химические понятия и законы;
- химические элементы и их соединения;
- сведения о свойствах неорганических соединений.

В результате освоения дисциплины студент должен приобрести следующие компетенции:

- способность представить современную картину мира на основе естественнонаучных знаний;
- способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы теоретического и экспериментального исследования.

Учебник состоит из двух частей. В представленной первой части изложены основы общей химии с элементами физикохимических сведений. Вторая часть посвящена рассмотрению свойств простых веществ и соединений химических элементов по группам периодической системы Д. И. Менделеева, начиная с водорода и щелочных металлов.

В начале каждой главы перечислены ее ключевые темы, которые студент должен знать в результате успешного освоения материала этой главы. После этого указано, что студент должен уметь и какими навыками и представлениями он должен овладеть. Этот перечень должен помочь студентам выбрать наиболее важный материал. Все главы завершаются контрольными вопросами и упражнениями, при помощи которых студенты могут самостоятельно проверить и оценить уровень усвоения проработанного ими материала.

Данный учебник является главной составной частью учебно-методического комплекса дисциплины «Неорганическая химия» для студентов, обучающихся по направлениям агрономического образования. Наряду с учебником в этот учебно-методический комплекс входит и учебное пособие «Неорганическая химия. Практикум» С. Н. Смарикина, Н. Л. Багнавец и И. В. Дайдаковой, предназначенное для организации и контроля самостоятельной работы студентов, которой уделяется большое внимание в ФГОС СПО.

Глава 1

ХИМИЯ И СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- предмет и задачи неорганической химии;
- определения понятий «химизация», «минеральные удобрения», «химические мелиоранты», «пестициды», «кормовые добавки»;
- задачи химизации сельскохозяйственного производства;

уметь

- классифицировать средства химизации;

владеть

- представлениями о влиянии химии на биологические и сельскохозяйственные науки.
-

1.1. Химия: наука и технология

Химия — наука, изучающая состав, строение, свойства и превращения простых и сложных веществ.

С точки зрения химика, земной шар — это гигантский химический комбинат, действующий с момента возникновения нашей планеты, а живая клетка — миниатюрное химическое производство необычайной сложности. Весь окружающий нас мир — это мир химических веществ и их превращений. Большинство протекающих в нем процессов имеет химическую природу. К настоящему времени химия в такой степени вошла в жизнь каждого человека, что невозможно назвать область деятельности, где не использовались бы химические процессы или вещества, полученные с их помощью.

Химия — область естествознания. Особенность, выделяющая химию среди других естественных наук, состоит в том, что она, рассматривая вещество и процессы его превращения на уровне атомов и молекул, ограничивается только теми

превращениями, которые затрагивают валентные электроны свободных и входящих в соединения атомов.

Химию принято подразделять на неорганическую, органическую, физическую и аналитическую.

Неорганическая химия — это раздел химии, изучающий химические элементы и образуемые ими простые и сложные неорганические вещества.

Границы между разделами химии, а также между химией и другими естественными науками условны. Во всех разделах химии используют общие, специфические для этой области естествознания методы исследования. Вместе с тем химики широко используют достижения физики и математики. Изучаемые биологическими науками фундаментальные процессы жизнедеятельности растительных и животных организмов, такие, как фотосинтез, дыхание, минеральное питание, происходят с участием неорганических веществ.

Теоретические основы неорганической химии объединяют учение о строении атомов и молекул и законы их взаимодействия. Многие из рассматриваемых при этом вопросов тесно смыкаются с проблемами, решаемыми физикой и физической химией. В то же время разработанные химиками-неорганиками теоретические представления широко используют в таких дисциплинах, как геохимия, гидрохимия, биогеохимия, космохимия, радиохимия, биохимия и агрохимия.

Со времени своего зарождения в глубине веков и до наших дней химия была и остается наукой, тесно связанной с практической деятельностью человека. В процессе развития прикладной химии из нее выделилась самостоятельная научная дисциплина — химическая технология.

Химическая технология — наука об экономичных и безопасных для окружающей среды методах и процессах химического изменения состава, внутреннего строения и свойств вещества с целью переработки природного сырья в химические продукты с нужными качествами.

На базе химической технологии существует химическая промышленность и родственные ей области экономики. Происходит все более широкое внедрение достижений химической технологии во все сферы материального производства.

1.2. Химизация сельского хозяйства

Термин «химизация» введен в 1924 г. российским агрохимиком академиком Д. Н. Прянишниковым для обозначения одного из главных направлений научно-технического прогресса по аналогии с уже давно общепризнанным в то время термином «механизация».

Химизация — это внедрение методов химической технологии и продукции химической промышленности в производство с целью его интенсификации и повышения эффективности.

Химизация любой отрасли материального производства, в том числе и сельского хозяйства, целесообразна потому, что она приводит к резкому повышению производительности труда в результате уменьшения расходов материалов и энергии, снижения капитальных затрат и затрат человеческого труда. Химизация сельского хозяйства включает в себя применение разнообразных химических продуктов: минеральных удобрений, пестицидов и мелиорантов в земледелии, кормовых добавок и ветеринарных препаратов в животноводстве, искусственных субстратов и полимерных пленок в технологиях защищенного грунта, консервантов и регулируемой газовой среды для сохранения продукции.

Минеральные удобрения — соединения, содержащие необходимые для питания растений химические элементы и используемые для повышения плодородия почвы.

Большинство минеральных удобрений представляет собой неорганические вещества, главным образом соли. Различают *макроудобрения*, которые содержат по крайней мере один из трех главных питательных элементов — азот N, фосфор P или калий K (их называют макроэлементами), и *микроудобрения*, содержащие микроэлементы — бор B, железо Fe, кобальт Co, марганец Mn, медь Cu, молибден Mo и цинк Zn, которые потребляются растениями в небольших количествах, но без них растения не могут нормально развиваться. Химическая промышленность выпускает как *простые удобрения*: азотные, фосфорные, калийные, содержащие один питательный элемент, так и *комплексные удобрения*, которые содержат два или три макроэлемента. Современные интенсивные технологии в земледелии немыслимы без использования ми-

неральных удобрений. При разумном и правильном применении минеральных удобрений не только возрастает урожайность, но и повышается качество сельскохозяйственной продукции. Например, при строгом соблюдении доз и необходимого соотношения питательных элементов, оптимальных сроков внесения и равномерности распределения удобрения по поверхности поля увеличивается содержание белка в зерне, улучшается его аминокислотный состав.

Однако внесение минеральных удобрений — это искусственное вмешательство в экологическую систему, нарушающее ее равновесие. Если такое вмешательство осуществляется с соблюдением норм, сроков и способов применения удобрений, то агроэкосистемы дают высокие урожаи. При нарушении правил внесения неиспользованные выращиваемыми растениями удобрения вымываются из почвы и загрязняют окружающую среду.

Инициатор химизации сельского хозяйства в нашей стране Д. Н. Прянишников видел обе эти стороны химизации. Он говорил, что применение химических удобрений в сельскохозяйственном производстве равноценно освоению новых материков, но неправильное, неграмотное применение средств химизации означает химическую войну против самих себя.

Для улучшения физических, физико-химических и биологических свойств почв, для повышения их плодородия осуществляют химическую мелиорацию.

Химические мелиоранты — вещества, используемые для проведения мероприятий по коренному улучшению почв с неблагоприятными химическими и физическими свойствами.

Мелиорация обеспечивает повышение плодородия имеющихся угодий и использование земель, бывших ранее непригодными для выращивания сельскохозяйственных культур. Основные способы химической мелиорации почв — это *известкование* и *гипсование*.

Большой ущерб сельскохозяйственному производству наносят сорняки, насекомые, грибковые и вирусные заболевания растений, которые уничтожают, если с ними не бороться, около половины урожая.

Пестициды — химические средства борьбы с сорняками, вредителями и болезнями сельскохозяйственных растений.

В зависимости от назначения пестициды подразделяют на *инсектициды* — средства борьбы с насекомыми, *гербициды* — с сорными растениями, *фунгициды* — с грибами, *бактерициды* — с бактериями, *зооциды* — с нежелательными позвоночными. К пестицидам относятся также *репелленты* и *антифиданты*, отпугивающие насекомых, птиц и грызунов, *гормональные инсектициды* и *хемостерилизаторы*, препятствующие размножению и нормальному развитию сельскохозяйственных вредителей, и *аттрактанты*, привлекающие насекомых в ловушки для последующего их уничтожения. Перед машинной уборкой хлопчатник обрабатывают *дефолиантами*, ускоряющими опадание листьев и раскрытие коробочек. Для предуборочного высушивания надземных частей растений подсолнечника, картофеля, льна и других культур применяют *десиканты*. *Регуляторы роста растений* используют для предпосевной обработки семян (с целью интенсификации их прорастания) и для обработки растений в различных фазах вегетации с целью ускорения роста, увеличения биомассы, усиления устойчивости растений к неблагоприятным факторам окружающей среды, повышения урожайности и качества продукции.

Большая часть пестицидов используется в сельском хозяйстве. Однако они находят применение и в быту (средства борьбы с тараканами, муравьями, мухами, клопами, для отпугивания комаров и клещей), и в здравоохранении (для борьбы с насекомыми — переносчиками таких опасных болезней, как малярия и тиф).

При использовании пестицидов в сельском хозяйстве повышается производительность труда и снижаются потери продукции, однако систематическое применение таких сильнодействующих средств химизации невозможно без строжайшего контроля над их ассортиментом и технологией обработки растений, без специальных мер по предотвращению накопления остатков пестицидов в почвах, попадания их в природные воды и сельскохозяйственную продукцию.

Химизация затронула также и животноводство. Для обеспечения рационального, биологически полноценного питания сельскохозяйственных животных используют кормовые добавки.

Кормовые добавки — химические или биологические препараты, вводимые в небольших количествах в рационы сельскохозяйственных животных для более полного удовлетворения их потребностей в питательных, минеральных и биологически активных веществах.

К кормовым добавкам относятся производящиеся химической промышленностью синтетические аминокислоты, витамины, минеральные добавки, антибиотики, ферментные и гормональные препараты. Минеральные добавки позволяют нормировать содержание в рационах сельскохозяйственных животных как макроэлементов (кальций, фосфор, натрий, хлор, магний, калий, сера), так и микроэлементов (железо, цинк, медь, иод, марганец, кобальт, молибден, селен, фтор).

При заготовке силоса используют химические *консерванты*, которые не только подавляют нежелательные биохимические и микробиальные процессы, но и обогащают силос жизненно необходимыми макроэлементами: азотом, фосфором, серой. К их числу относятся аммиак, хлорид аммония, карбонат аммония и гидрокарбонат аммония, ортофосфорная кислота, дигидрофосфат натрия, дигидрофосфат и гидрофосфат аммония, серная кислота, сульфат натрия и др.

Несмотря на наметившуюся в постиндустриальных странах с середины 1990-х гг. тенденцию к отказу от агрохимикатов, в качестве альтернативы которым предлагается переход на трансгенные сорта и гибриды, большая часть товаропроизводителей продолжает совершенствовать традиционные системы сельскохозяйственного производства. Отказ от средств химизации сельского хозяйства в настоящее время невозможен как по экономическим, так и по экологическим причинам. Без применения минеральных удобрений, пестицидов и кормовых добавок резко уменьшатся как продуктивность земледелия и животноводства, так и питательная ценность продукции, что неминуемо приведет к падению качества жизни у подавляющего большинства населения Земли. В результате снижения урожайности сельскохозяйственных культур и роста потерь от болезней и вредителей возникнет необходимость в распашке новых земель, в уничтожении среды обитания диких видов растений и животных.

1.3. Влияние химии на биологические и сельскохозяйственные науки

Методы химического эксперимента, в особенности анализа, используются во многих областях науки. Особенно широко химическими методами исследования пользуются биологи и ученые-аграрники.

Широкое использование достижений химии в сельскохозяйственной науке началось в XIX в. Благодаря работам Ж. Буссенго (1836) и Ю. Либиха (1840) были сформированы науч-

ные основы *агрохимии* — науки о химических и биохимических процессах в растениях и среде их обитания. В России становление и развитие агрохимии связано с именами таких выдающихся ученых, как А. Н. Энгельгардт, Д. И. Менделеев, П. А. Костычев, К. А. Тимирязев, Д. Н. Прянишников, К. К. Гедройц. Достижения агрохимии внесли существенный вклад в резкое повышение урожайности сельскохозяйственных культур в начале 1950-х гг. — так называемую *зеленую революцию*. На основании агрохимических исследований по оценке плодородия почв делаются заключения о необходимости применения минеральных удобрений и проведения химической мелиорации. Новая отрасль агрохимии — *химия пестицидов* — занимается вопросами защиты растений от болезней, вредителей и сорняков, а также применением регуляторов роста растений. Применение химии в биологии — очень масштабное явление: химия стала краеугольным камнем, который лежит в основе всех наук о жизни. Первой пограничной научной дисциплиной между химией и биологией стала *биохимия*, основы которой были заложены во второй половине XVIII в. Изучая химическими методами вещества, входящие в состав живых организмов, биохимия стала родоначальницей новых химических дисциплин, например био-неорганической и биоорганической химии, молекулярной биологии, энзимологии, генной инженерии. Этот комплекс химических наук о живом веществе образует научную основу промышленной и сельскохозяйственной биотехнологии, медицины и экологии. Неорганическая химия является фундаментом этого комплекса.

Химизация сельского хозяйства и сельскохозяйственных наук приводит к тому, что специалисту, работающему в этой отрасли производства, необходимо владеть знаниями не только в области биологии, но и химии, так как в непосредственной работе ему очень часто приходится сталкиваться с химическими понятиями и закономерностями. При изучении неорганической химии создается научная база для понимания и усвоения последующих дисциплин химического цикла — аналитической, органической, физической и коллоидной химии, биохимии, агрохимии и химии почв. Без освоения неорганической химии невозможно также глубокое изучение биологических дисциплин, составляющих основу подготовки специалиста сельского хозяйства. Неорганическая химия составляет неотъемлемую часть и профессионального, и мировоззренческого багажа любого специалиста сельского хозяйства.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Перечислите известные вам химические процессы и вещества, используемые в быту. Как они влияют на образ жизни современного человека?

2. Какую пользу приносят минеральные удобрения и пестициды? При каких условиях они могут становиться экологически опасными веществами?

3. Почему будущим специалистам сельского хозяйства нужно изучать неорганическую химию?

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- основные понятия стехиометрии (моль, постоянная Авогадро, молярная масса, химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента);
- основные законы стехиометрии (сохранения массы, постоянства состава, Авогадро, эквивалентов);

уметь

- использовать понятия и законы стехиометрии в практической деятельности;

владеть

- навыками стехиометрических расчетов.
-

2.1. Основные понятия стехиометрии

Стехиометрия — раздел химии, в котором изучаются количественный состав веществ и соотношения между количествами реагентов, вступающих в химическую реакцию, и количествами продуктов, образующихся в результате реакции.

Установление количественных соотношений в стехиометрии производится на основе понятия **моль**. В Международной системе единиц (СИ) моль является единицей измерения количества вещества и относится к числу семи основных единиц этой системы. Другие основные единицы СИ: метр — м, килограмм — кг, секунда — с, ампер — А, кельвин — К и кандела — кд.

Моль — количество вещества, содержащее столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C .

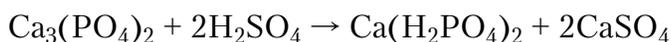
Структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и другие частицы. Число атомов в 0,012 кг

углерода равно $6,022 \cdot 10^{23}$. Такое же число молекул содержится в 1 моль любого вещества с молекулярной структурой. Например, 1 моль молекул водорода содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул H_2 . Величина N_A , равная $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, относится к фундаментальным физическим постоянным и называется *постоянной Авогадро*.

Молярная масса — масса 1 моль вещества.

В соответствии с СИ она измеряется в кг/моль, но для химических расчетов удобнее использовать молярные массы, выраженные в г/моль. Обозначают молярную массу буквой M . Например, молярная масса воды $M(H_2O) = 0,018$ кг/моль = 18 г/моль.

Стехиометрические коэффициенты — это числа, стоящие перед формулами веществ в уравнениях реакций. Они определяют соотношения количеств исходных веществ и продуктов реакции. Например, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции получения простого суперфосфата



свидетельствуют, что для получения 1 моль дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ надо взять 1 моль фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ и 2 моль серной кислоты H_2SO_4 .

Стехиометрические индексы — это числа, стоящие в химических формулах справа внизу при символах химических элементов. Они характеризуют количественное содержание химических элементов в соединениях. Например, индексы в формуле гидразина N_2H_4 показывают, что в молекуле гидразина на 2 атома азота приходится 4 атома водорода, а в 1 моль молекул гидразина на 2 моль атомов азота приходится 4 моль атомов водорода.

2.2. Законы стехиометрии

Основные законы стехиометрии открыты в конце XVIII — начале XIX вв. и послужили базой для превращения химии из описательной науки в науку, использующую математические методы.

Закон сохранения массы открыт М. В. Ломоносовым в 1760 г., однако широкое распространение он получил в результате работ французского химика А. Лавуазье, который сформулировал его в 1789 г.

Общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции.

Например, если в реакцию, которая описывается уравнением



вступают 130 г цинка и 32 г кислорода (общая масса 162 г), то масса образовавшегося оксида цинка равна 162 г.

В соответствии с теорией относительности, открытой в 1905 г. А. Эйнштейном, было доказано, что закон сохранения массы не вполне точен. Общая масса веществ в ходе реакции должна изменяться в результате выделения или поглощения энергии согласно уравнению

$$\Delta E = \Delta mc^2,$$

где ΔE — изменение энергии; Δm — соответствующее изменение массы; c — скорость света в вакууме.

Однако в химических реакциях изменения массы вследствие энергетических эффектов неощутимо малы. Поэтому в химии принято считать, что закон сохранения массы выполняется строго.

Закон кратных отношений был установлен Дж. Дальтоном в 1803 г.

Если два элемента образуют между собой более одного соединения, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

Действие этого закона можно проиллюстрировать на примере оксидов азота (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Отношения масс кислорода в оксидах азота

Оксид азота	Масса кислорода, приходящаяся на 1 г азота	Отношение масс кислорода, приходящихся на 1 г азота, к 0,5714 г (той же величине для N ₂ O)
N ₂ O	(1 · 16) : (2 · 14) = 0,5714	1 : 1
NO	(1 · 16) : (1 · 14) = 1,1428	2 : 1
N ₂ O ₃	(3 · 16) : (2 · 14) = 1,7143	3 : 1
N ₂ O ₄	(4 · 16) : (2 · 14) = 2,2857	4 : 1
N ₂ O ₅	(5 · 16) : (2 · 14) = 2,8571	5 : 1

Закон постоянства состава сформулировал Ж. Пруст в 1808 г.

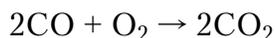
Каждое химическое соединение независимо от способа его получения состоит из одних и тех же элементов, причем отношения их масс постоянны, а относительные количества их атомов выражаются целыми числами.

Позднее в связи с разработкой и внедрением методов, позволяющих более точно определять количественный состав соединений, была установлена ограниченность действия законов кратных отношений и постоянства состава. Оказалось, что они справедливы лишь для веществ, состоящих из молекул, и что существуют *нестехиометрические соединения*, в которых отношения количеств атомов различных химических элементов не могут быть точно выражены малыми целыми числами. Стехиометрические индексы в формулах таких соединений могут быть нецелочисленными. Например, состав оксида железа(II) может быть изображен формулой $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ или $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$. Такая запись обозначает, что в кристаллах оксида железа(II) на 1 моль оксид-ионов приходится не 1 моль катионов Fe^{2+} , а меньшее их количество, например 0,95 или 0,89 моль. Более того, состав нестехиометрических соединений зависит от способа их получения и может непрерывно изменяться в некотором диапазоне, который называют областью гомогенности. Поэтому общая формула оксида железа может быть записана как Fe_{1-x}O . Нестехиометрия наиболее характерна для немолекулярных кристаллических соединений, например оксидов и сульфидов переходных металлов. Она обусловлена тем, что реальная кристаллическая решетка имеет дефекты. В частности, часть узлов кристаллической решетки оксида железа(II), в которых должны находиться катионы Fe^{2+} , вакантна. Электронейтральность кристалла Fe_{1-x}O обеспечивается благодаря переходу части катионов железа из степени окисления +2 в степень окисления +3. Из природных соединений к нестехиометрическим соединениям относятся, например, такие распространенные минералы, как полевые шпаты и шпинели.

Закон простых объемных отношений был открыт в 1808 г. Ж. Л. Гей-Люссаком.

При постоянном давлении и температуре объемы реагирующих между собой газов, а также объемы газообразных продуктов реакции относятся как небольшие целые числа.

Например, в реакции



отношение объемов равно

$$V(\text{CO}) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) = 2 : 1 : 2.$$

Закон Авогадро открыт в 1811 г. А. Авогадро.

В равных объемах различных газов при одинаковых температурах и давлении содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро следует:

- при нормальных условиях (давлении 101,3 кПа = 1 атм и температуре 273,15 К = 0°С) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л;

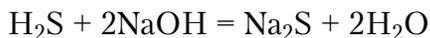
- плотности двух газов при одних и тех же давлении и температуре прямо пропорциональны их молярным массам.

Закон эквивалентов был сформулирован У. Волластоном в 1807 г. Он базируется на понятии химического эквивалента.

Химический эквивалент — это реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону.

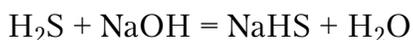
Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному катиону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции, называют *фактором эквивалентности*. Это безразмерная величина, обозначаемая $f_{\text{ЭКВ}}$. Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов данной реакции.

Например, в кислотно-основной реакции между сероводородной кислотой и гидроксидом натрия, взятом в избытке,



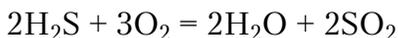
участвуют оба катиона водорода каждой молекулы H_2S . В этом случае одному катиону H^+ эквивалентна условная частица — $1/2$ молекулы H_2S , а $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/2$.

Если же сероводородная кислота и гидроксид натрия взяты в таких соотношениях, что в результате реакции образуется гидросульфид натрия



то в каждой молекуле H_2S замещается только один катион водорода. В этом случае одному катиону H^+ эквивалентна реальная частица — молекула H_2S и $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = 1$.

В окислительно-восстановительной реакции горения сероводорода



степень окисления серы меняется с -2 до $+4$, молекула H_2S теряет шесть электронов, т.е. одному электрону эквивалентна условная частица $1/6$ молекулы H_2S , $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) = 1/6$.

Из рассмотренных примеров следует:

- эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Поэтому, рассчитывая эквивалент и фактор эквивалентности, обязательно нужно указывать, о какой реакции идет речь;

- фактор эквивалентности может быть равен единице или быть меньше единицы.

Количество эквивалента измеряется в молях, как и любое количество вещества.

Молярная масса эквивалента — масса 1 моль эквивалента.

Она равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Например, молярная масса сероводорода в кислотно-основной реакции с избытком гидроксида натрия вычисляется следующим образом:

$$M(1/2\text{H}_2\text{S}) = (\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S});$$

$$M(1/2\text{H}_2\text{S}) = 1/2 \cdot 34,06 = 17,03 \text{ г/моль},$$

а в реакции горения сероводорода она равна:

$$M(1/6\text{H}_2\text{S}) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S});$$

$$M(1/6\text{H}_2\text{S}) = 1/6 \cdot 34,06 = 5,68 \text{ г/моль}.$$

Используя определение молярной массы эквивалента, можно сформулировать **закон эквивалентов**.

Массы реагирующих веществ относятся между собой как молярные массы их эквивалентов.

Законы стехиометрии взаимосвязаны с атомно-молекулярным учением и образуют основу химии как фундаментальной науки. Стехиометрические расчеты повседневно применяются химиками и специалистами родственных областей знания.

Вопросы и задания для самоконтроля

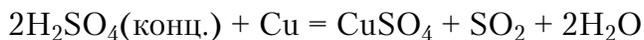
1. Вычислите молярные массы следующих веществ: гидроксида натрия, фосфата кальция, гидразина.

2. Проиллюстрируйте справедливость закона кратных отношений на следующих примерах: а) оксиды серы SO_2 и SO_3 ; б) оксиды углерода CO и CO_2 .

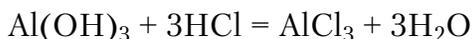
3. Вычислите массу 1 л кислорода при нормальных условиях.

4. Чему равна молярная масса эквивалента серной кислоты в реакции получения простого суперфосфата, которая приведена в этой главе?

5. Вычислите молярную массу эквивалента H_2SO_4 в реакции



6. Вычислите молярную массу эквивалента $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакции



Глава 3

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- определения понятий «скорость химической реакции», «константа скорости химической реакции»;
- основные факторы, влияющие на скорость реакции;
- закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции, правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса;

уметь

- производить простейшие расчеты средней скорости реакции;

владеть

- представлениями о механизме химической реакции, об энергии активации, активированном комплексе, о катализе и ферментах.
-

3.1. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции — одно из ключевых понятий химической кинетики.

Химическая кинетика — раздел химии, изучающий скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на скорость.

Химическая кинетика подробно изучается в курсе физической химии. В этой главе рассматриваются только те представления и понятия, без которых нельзя правильно понять главы «Химическое равновесие», «Энергетика химических реакций», а также многие свойства химических элементов и их соединений.

Все химические реакции, подобно физическим, биологическим, геологическим и любым другим природным процессам, протекают во времени. Химическая кинетика изучает и очень быстрые, такие, как взрывы, и очень медленные реакции, такие, как геохимическое формирование и разрушение горных

пород. Это возможно потому, что все химические реакции подчиняются общим законам.

Реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. *Гомогенные реакции* протекают равномерно во всем объеме жидкого раствора или газовой смеси. *Гетерогенные реакции* осуществляются на поверхности твердого вещества, взаимодействующего с жидкостью или газом, или на поверхности жидкости, реагирующей с газом.

Чтобы понять, что такое скорость химической реакции, рассмотрим, например, газовую смесь, состоящую из равных объемов водорода и паров иода, помещенную при температуре 723,15 К (450°C) и давлении 101,3 кПа в герметично закрытый сосуд. Пары иода окрашивают смесь в фиолетовый цвет. Наблюдая за этой смесью, можно заметить ослабление фиолетовой окраски, что свидетельствует о протекании гомогенной реакции:



Интенсивность окраски смеси тем меньше, чем меньше содержащееся в ней количество иода. Следовательно, о скорости реакции можно судить по изменению количества вещества реагента или продукта реакции.

Скорость химической реакции — это количество вещества реагента, вступившего в реакцию за единицу времени, или количество вещества продукта, образовавшегося за единицу времени, в единице объема при гомогенной реакции или на единице поверхности при гетерогенной реакции.

Отношение количества вещества (моль) к единице объема (л) — это не что иное, как молярная концентрация вещества, поэтому скорость гомогенной реакции обычно характеризуют изменением концентрации вещества-реагента или вещества-продукта за единицу времени при постоянном объеме системы. Установив зависимость интенсивности окраски от концентрации иода, можно проследить за изменением его концентрации во времени (рис. 3.1). Зная концентрации иода $c_1(\text{I}_2)$ в момент времени t_1 и $c_2(\text{I}_2)$ в момент времени t_2 , можно найти среднее значение скорости реакции \bar{v} по одному из реагентов, иоду, за отрезок времени $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\bar{v}(\text{I}_2) = -\frac{c_2(\text{I}_2) - c_1(\text{I}_2)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c(\text{I}_2)}{\Delta t}. \quad (3.1)$$

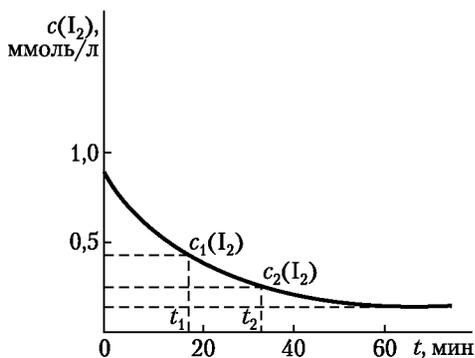


Рис. 3.1. Изменение концентрации реагента $c(I_2)$ в зависимости от времени реакции t

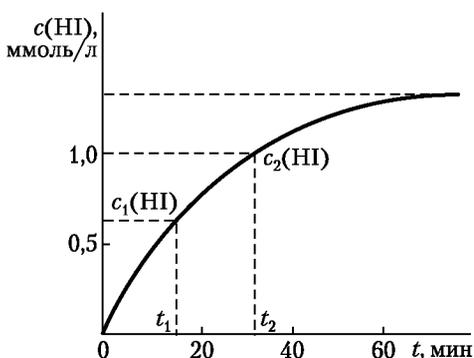


Рис. 3.2. Изменение концентрации продукта реакции $c(HI)$ в зависимости от времени реакции t

Так как по мере протекания реакции концентрации реагентов убывают, т. е. $c_2(I_2)$ меньше, чем $c_1(I_2)$ (см. рис. 3.1), то их разность $\Delta c(I_2)$ — отрицательная величина. Поэтому отношение $\Delta c(I_2)/\Delta t$ также оказывается отрицательной величиной (Δt — величина всегда положительная). Чтобы средняя скорость реакции по реагенту имела положительное значение, это отношение в уравнении (3.1) взято со знаком «минус».

Если существует возможность следить за изменением концентрации продукта реакции — иодоводорода (рис. 3.2), то среднюю скорость можно вычислить следующим образом:

$$\bar{v}(HI) = -\frac{c_2(HI) - c_1(HI)}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c(HI)}{\Delta t}, \quad (3.2)$$

где $c_1(HI)$ и $c_2(HI)$ — концентрации продукта реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно.

Из рис. 3.1 и 3.2 очевидно, что в начале реакции концентрации веществ изменяются быстро, затем эти изменения замедляются и, наконец, прекращаются совсем. (Неполное превращение иода и водорода в иодоводород и установление постоянных концентраций всех компонентов реакционной смеси объясняются достижением химического равновесия, которое будет рассмотрено в гл. 4.) Следовательно, среднее значение скорости зависит от того, в какой части кривой выбран промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ и насколько он велик. Чем меньше Δt , тем меньше различие между средней скоростью и истинным (мгновенным) значением скорости в данный момент времени. Мгновенное значение скорости v может быть вычислено как предел, к которому стремится

средняя скорость при $\Delta t \rightarrow 0$, т.е. как первая производная от концентрации по времени. Истинная скорость по реагенту (иоду):

$$v(I_2) = \lim \left[-\frac{\Delta c(I_2)}{\Delta t} \right]_{\text{при } \Delta t \rightarrow 0} = -\frac{dc(I_2)}{dt}; \quad (3.3)$$

истинная скорость по продукту реакции (иодоводороду):

$$v(HI) = \lim \left[\frac{\Delta c(HI)}{\Delta t} \right]_{\text{при } \Delta t \rightarrow 0} = \frac{dc(HI)}{dt}. \quad (3.4)$$

Графически истинную скорость можно определить как тангенс угла наклона α касательной к кривой, изображающей зависимость концентрации от времени, при данном времени t_1 (рис. 3.3).

Главные факторы, определяющие скорость реакций, — это природа реагентов, их концентрации, температура, наличие катализаторов.

Очень важным фактором является химическая природа реагентов. Именно из-за химического разнообразия веществ одни реакции идут медленно, а другие — очень быстро. Зависимости скоростей от природы реагентов — это специальная, очень обширная область физической химии и химической физики. Они не могут быть рассмотрены в этом учебнике. Зависимость скорости химической реакции от наличия катализатора, концентраций реагентов и температуры и рассматривается в последующих параграфах этой главы.

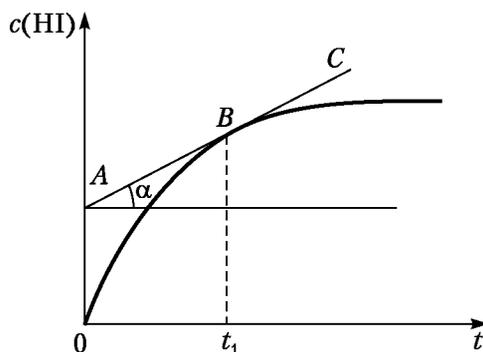


Рис. 3.3. Графическое определение мгновенной скорости реакции:

t_1 — момент времени, для которого определяется мгновенная скорость реакции; B — точка на кривой зависимости концентрации продукта от времени t ;

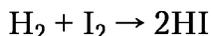
AC — касательная к кривой в точке B

3.2. Закон действующих масс для элементарной стадии химической реакции

В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит не непосредственно, а через ряд промежуточных стадий, которые называют элементарными стадиями.

Механизмом химической реакции называют полную последовательность всех ее элементарных стадий.

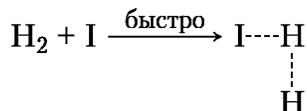
Например, уравнение реакции синтеза иодоводорода



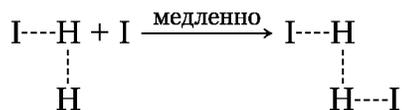
отражает лишь стехиометрию реакции, но не ее механизм. Экспериментальными исследованиями доказано, что она протекает в четыре стадии. Из них первая — это быстрая стадия диссоциации молекулы иода на свободные атомы:



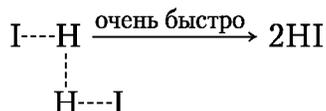
Вторая стадия — взаимодействие молекулы водорода с атомом иода — также является быстрой. На этой стадии образуется промежуточное соединение H_2I :



Третья, медленная стадия проходит с образованием активированного комплекса



Активированный комплекс — неустойчивое соединение нескольких частиц (молекул, атомов), которое возникает в какой-либо элементарной стадии в результате столкновения и взаимодействия этих частиц. (Менее прочные, чем в обычных стабильных молекулах, химические связи в активированном комплексе обозначены не сплошной чертой, а штрихами.) Четвертая стадия — распад неустойчивого активированного комплекса приводит к образованию продуктов данной элементарной стадии:



Чаще всего в элементарной стадии принимают участие две частицы (молекулы, атомы, ионы, радикалы), возможны стадии, состоящие в превращении одной частицы (например, распад или переход из одной изомерной формы в другую). Вероятность одновременного столкновения трех частиц мала, поэтому элементарные стадии с участием трех частиц редки, а с участием четырех и более частиц не известны.

Для любой элементарной стадии справедлив **закон действующих масс**, установленный в 1864—1867 гг. К. Гульдбергом и П. Вааге.

Скорость элементарной стадии химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции для этой элементарной стадии.

Для элементарной стадии, где реагентами являются произвольные вещества А и В и которая описывается химическим уравнением со стехиометрическими коэффициентами a и b

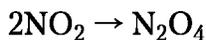


закон действующих масс можно описать следующим образом:

$$v = kc^a(A)c^b(B). \quad (3.6)$$

Коэффициент пропорциональности k называют константой скорости химической реакции. **Константа скорости** численно равна скорости реакции, если концентрации всех реагирующих веществ равны 1 моль/л, и зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора.

Очень редки простые одностадийные реакции, механизм которых описывается их стехиометрическим уравнением. Для расчета скорости таких реакций можно использовать уравнение закона действующих масс, в которое входят стехиометрические коэффициенты реакции. Например, скорость одностадийной реакции

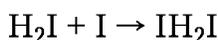


может быть рассчитана по уравнению

$$v = kc^2(\text{NO}_2) \quad (3.7)$$

Большинство химических реакций протекает в несколько элементарных стадий. Если одна из стадий протекает мно-

го медленнее, чем другие, то она будет *лимитирующей*, определяющей скорость всей реакции в целом. В этом случае скорость суммарной реакции будет описываться уравнением закона действующих масс для лимитирующей стадии. Для реакции образования иодоводорода лимитирующей является медленная третья стадия



Для нее закон действующих масс записывается так:

$$v = kc(\text{H}_2\text{I})c(\text{I}). \quad (3.8)$$

3.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химической реакции с ростом температуры всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры достаточно точным является *правило Вант-Гоффа*.

Повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2–4 раза.

$$\frac{v_{T+\Delta T}}{v_T} = \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (3.9)$$

где v_T — скорость реакции при исходной температуре T ; k_T — константа скорости реакции при исходной температуре T ; $v_{T+\Delta T}$ — скорость реакции при повышенной температуре $T + \Delta T$; $k_{T+\Delta T}$ — константа скорости реакции при повышенной температуре $T + \Delta T$; γ — температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значения от 2 до 4.

В широком интервале температур применимо *уравнение Аррениуса*:

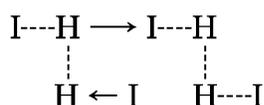
$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.10)$$

где k — константа скорости реакции; A и E — постоянные; e — основание натурального логарифма; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

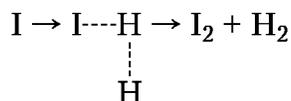
Уравнение Аррениуса позволяет вычислить константу скорости реальных газовых реакций. Чтобы произошло взаимодействие частиц (молекул, атомов, радикалов), они должны столкнуться. За 1 с каждая молекула газа испытывает при нормальных условиях десятки миллионов столкновений. Казалось бы, все реакции в газах должны происходить мгновенно. На самом деле это не так, скорость реальных ре-

акций в 10^{10} – 10^{29} раз меньше той, которую они должны были бы иметь, если бы все столкновения частиц приводили к их химическому взаимодействию.

Для химического взаимодействия необходимо не любое столкновение, а только геометрически удачное. Множитель A в уравнении Аррениуса характеризует число столкновений, в которых молекулы имеют нужную для взаимодействия взаимную ориентацию. Что такое геометрически удачное столкновение, можно представить себе, если рассмотреть еще раз третью стадию реакции синтеза иодоводорода (см. параграф 3.2). Удар свободного атома иода по тому атому водорода частицы H_2I , который не связан с атомом иода, геометрически удачен. В результате него образуется активированный комплекс:



Удары атома иода по другим атомам частицы H_2I не приводят к образованию активированного комплекса. Если происходит столкновение свободного атома иода и атома иода, входящего в состав частицы H_2I , то последняя разрушается:



Однако не все геометрически удачные столкновения приводят к химическому взаимодействию столкнувшихся частиц. Даже при благоприятной взаимной ориентации они испытывают химическое превращение только в том случае, если кинетическая энергия столкновения достаточно велика. Чтобы столкнувшиеся молекулы могли образовывать активированный комплекс, кинетическая энергия столкновения должна равняться энергии активации или превышать ее.

Энергия активации — минимальная энергия реагентов, достаточная для того, чтобы они вступили в химическую реакцию.

Активированный комплекс представляет собой неустойчивое образование с максимальной потенциальной энергией, в котором ослаблены и удлинены химические связи, разрываемые в ходе данной реакции. Ослабление и удлинение связей требует затраты энергии. Эти затраты покрываются за счет кинетической энергии столкновения молекул реагентов,

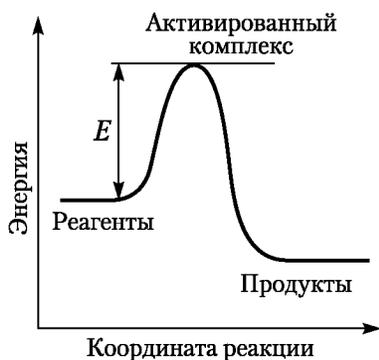


Рис. 3.4. Энергетическая диаграмма протекания реакции с образованием активированного комплекса

которая превращается в потенциальную энергию растяжения связей в активированном комплексе. Ход реакции можно иллюстрировать энергетической схемой, которую часто называют диаграммой преодоления энергетического барьера (рис. 3.4). Высота этого барьера E — энергия активации. Множитель $e^{-E/RT}$ в уравнении Аррениуса равен доле столкновений, энергия которых при данной температуре превышает энергию активации.

Итак, для осуществления химического превращения молекулы должны столкнуться, имея нужную ориентацию и обладая достаточной кинетической энергией.

3.4. Катализ

Катализ играет огромную роль в биохимии и химическом производстве.

Катализ — это изменение скорости химических реакций под воздействием веществ, количество и природа которых после завершения реакции остаются такими же, как и до реакции.

Катализатор — нерасходуемый реагент, увеличивающий скорость реакции. В отличие от катализаторов *ингибиторы* — вещества, препятствующие протеканию реакции, они расходуются в ходе реакции. Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. При гомогенном катализе катализатор вместе с реагентами образует раствор. Гетерогенный катализ происходит на поверхности твердого катализатора, а реагирующие вещества входят в состав газовой смеси или жидкого раствора.

Любые каталитические реакции обладают общими для них особенностями.

- Катализатор не оказывает влияния на глубину протекания реакции, т.е. на ее равновесие и константу равновесия (см. гл. 4). Он лишь ускоряет реакцию.
- Катализаторы по своему действию селективны, т.е. избирательны. Они ускоряют только одну или две-три из большого числа возможных реакций. Например, из этилового

спирта можно получить следующие продукты: уксусный альдегид, этилуксусный эфир, бутadiен, ацетон, ацетилен, но каждая из реакций превращения этилового спирта проходит только в присутствии «своего» специфического катализатора.

- Ускоряющая роль катализатора объясняется тем, что при его участии становится возможным протекание реакции по другому пути, с меньшей энергией активации (рис. 3.5).

- Скорость реакции в присутствии катализатора пропорциональна концентрации (гомогенный катализ) или поверхности (гетерогенный катализ) катализатора.

Почти все биохимические реакции в клетках животных и растений проходят с участием ферментов.

Ферменты — белки, которые катализируют химические реакции в биологических системах.

Другое название ферментов — *энзимы*. В природе известны десятки тысяч ферментов. Строение многих из них сходно для растительных и животных клеток, для высших и простейших организмов. От прочих катализаторов они отличаются весьма сложным молекулярным строением, эффективностью, специфичностью и чувствительностью к внешним условиям.

Молекула фермента обычно представляет собой клубок из больших белковых цепей — *глобулу*. На поверхности глобулы или в особом углублении располагается сравнительно небольшой по размерам участок — *активный центр*, который выполняет две функции: распознавание и катализ. Распознавание *субстрата* — вещества, на которое способен воздействовать данный фермент, — осуществляется за счет точного соответствия между формами и размерами молекулы субстрата и активного центра, как у ключа в замке. Благодаря такому соответствию многие ферменты проявляют высокую *специфичность* — способность катализировать превращение только одного вещества. Подошедшая из раствора к глобуле фермента молекула субстрата связывается и ориентируется фер-

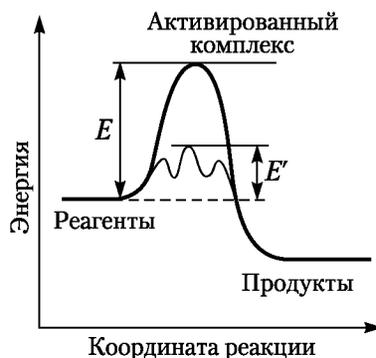


Рис. 3.5. Изменение энергии активации в присутствии катализатора:

E — энергия активации без катализатора; E' — энергия активации в присутствии катализатора

ментом таким образом, чтобы активный центр мог осуществлять превращение субстрата. *Эффективность*, т.е. большая ускоряющая способность фермента объясняется тем, что фермент и субстрат образуют активированный комплекс с небольшой энергией активации. Благодаря этому скорости ферментативных реакций в 10^9 – 10^{12} раз выше, чем у обычных, неферментативных превращений. Часто для осуществления каталитического действия активного центра бывают необходимы *коферменты* — небольшие небелковые молекулы или катионы металлов калия, магния, марганца, меди, железа и никеля. Коферменты входят в состав образующегося в активном центре активированного комплекса с субстратом.

Действие ферментов в существенной степени зависит от состава раствора, в том числе от кислотности среды. Для каждого фермента существует оптимальная температура, при

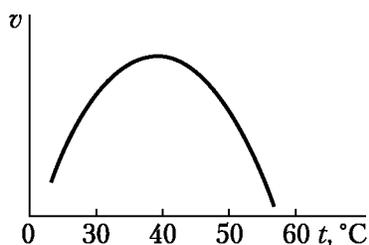


Рис. 3.6. Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры

которой он в наибольшей степени проявляет свою каталитическую активность (рис. 3.6). Вплоть до достижения этой температуры скорости ферментативных реакций возрастают в соответствии с уравнением Аррениуса. Причем числовое значение температурного коэффициента γ для таких реакций может быть значительно большим, чем предсказываемое правилом Вант-Гоффа.

Для большинства ферментов оптимальная температура находится в пределах от 40 до 50°C. При более высоких температурах ферменты теряют свою активность, вследствие тепловой денатурации их белковая часть свертывается подобно тому, как свертывается при варке белок куриного яйца.

3.5. Значение химической кинетики

Использование законов химической кинетики позволяет управлять скоростями реакций и повышать производительность химических аппаратов. Например, каталитические процессы составляют основу производства азотных удобрений, высокооктанового топлива для двигателей внутреннего сгорания, пестицидов, огромного числа других химических продуктов сельскохозяйственного и иного назначения. Более 80% химических реакций в химической промышленности проводят с использованием катализаторов.

Химическая кинетика объясняет механизмы огромного множества химических реакций, происходящих в живой клетке. Без согласования скоростей различных контролируемых ферментами биохимических реакций невозможна нормальная жизнедеятельность любой клетки. Поэтому методы геномной инженерной и молекулярной биологии — это прежде всего методы управления скоростями биохимических реакций.

Некоторые кинетические закономерности проявляются в сельском хозяйстве. Например, ускорение роста растений с повышением температуры связано с тем, что с увеличением температуры возрастают скорости почти всех реакций. Разные культуры быстро развиваются при неодинаковых оптимальных температурах. В этом проявляется «настроенность» ферментативных систем растений на определенные температуры. Сельскохозяйственные продукты хранят при пониженных температурах, так как охлаждение замедляет нежелательные ферментативные процессы. Многие вещества, применяемые для протравливания семян или для консервирования, резко снижают жизнедеятельность микроорганизмов или совсем убивают их, выводя из строя их ферменты. Точно так же, вводя ингибиторы, можно воспрепятствовать действию микроорганизмов почвы, превращающих азотные удобрения в газообразный азот.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. При измерении концентрации иодоводорода в реакционной смеси получены следующие результаты:

Время от начала реакции, с	0	10	20	30	40	50
Концентрация иодоводорода, моль/л	0	0,2	0,35	0,45	0,53	0,58

Вычислите средние скорости реакции за каждый отрезок времени в 10 с. Сравните их со средней скоростью реакции за 50 с. Как меняется информативная ценность средней скорости при уменьшении Δt ? В каких единицах измеряется скорость реакции?

2. Составьте уравнения зависимости скорости реакции от концентраций взаимодействующих частиц для первой и второй стадий реакции синтеза иодоводорода.

3. Изменится ли значение константы скорости реакции: а) при изменении концентрации реагентов; б) при изменении температуры; в) при замене одного катализатора другим?

4. Во сколько раз увеличится скорость фиксации молекулярного азота микроорганизмами *Azotobacter*, осуществляемой в резуль-

тате действия фермента нитрогеназы, при повышении температуры от 22 до 30°C, если температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 2$?

5. Используя ваши знания по химической кинетике, предложите наилучшие условия для хранения сельскохозяйственной продукции.

6. Почему пищевые продукты хранят в холодильниках при температурах, близких к 0°C (273,15 К)?

7. Почему периоды активной вегетации растений совпадают с периодами повышенных температур?

8. Пользуясь зависимостью скорости ферментативной реакции от температуры, изображенной на рис. 3.6, объясните, почему нормальная температура человеческого тела составляет 36,6°C.

Глава 4

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- определение понятия «химическое равновесие»;
- признаки истинного химического равновесия;
- закон действующих масс для химического равновесия, принцип Ле Шателье;

уметь

- определять направление смещения химического равновесия;

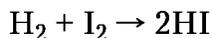
владеть

- представлениями о роли химических равновесий в природе, квазиравновесии и метастабильном состоянии.
-

4.1. Основные понятия и признаки химического равновесия

Системы¹, в которых протекают химические реакции, могут достигать специфического конечного состояния — химического равновесия. Для уяснения смысла понятия *химическое равновесие* рассмотрим результаты двух экспериментов.

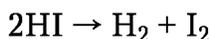
В первом эксперименте, как и в параграфе 3.1, в герметично закрытый сосуд помещены равные объемы газообразного водорода и паров иода при температуре 723,15 К (450°C) и давлении 101,3 кПа. По истечении некоторого времени взаимодействие H_2 и I_2 , описываемое уравнением



как будто прекратилось, так как концентрации этих веществ установились на уровне 0,184 ммоль/л, а концентрация HI стала равной 1,31 ммоль/л (см. рис. 3.1 и 3.2).

¹ Система — это материальный объект, обособленный от окружающей среды физическими или воображаемыми границами. Смесь газообразного водорода и паров иода, помещенная в герметично закрытый сосуд, представляет собой систему, отделенную от окружающей среды физическими границами — стенками сосуда.

Во втором эксперименте в герметично закрытый сосуд был помещен только иодоводород при тех же, что и в первом эксперименте, температуре и давлении. В этом случае происходит реакция, обратная той, что происходит в первом эксперименте:



По истечении определенного времени и в этом эксперименте прекратилось изменение концентрации всех трех веществ и установились те же концентрации, что и в первом эксперименте (рис. 4.1).

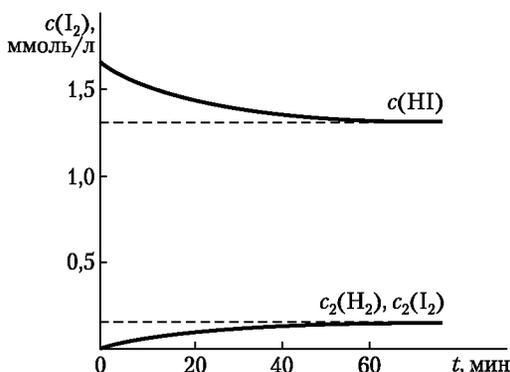


Рис. 4.1. Установление равновесия в системе, состоящей из чистого иодоводорода

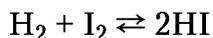
В обоих экспериментах в смеси газов установилось *химическое равновесие*, внешние (макроскопические) проявления которого заключаются в том, что концентрации веществ, образующих данную химическую систему, перестают меняться и остаются постоянными во времени, если не изменяются внешние условия. *Установление постоянных концентраций* — один из важнейших, но недостаточный признак истинного химического равновесия.

Концентрации компонентов не изменяются во времени не только при установлении истинного химического равновесия, но и в метастабильном состоянии (кажущееся равновесие), а также при стационарном состоянии. *Метастабильное состояние* обусловлено существованием высоких энергетических барьеров, для преодоления которых внутри системы не хватает энергии (подробнее см. параграф 4.3). *Стационарное состояние* поддерживается в открытой системе¹ в резуль-

¹ Система называется закрытой, если она обменивается со своим окружением энергией, но ее границы непроницаемы для вещества. В описанных экспериментах рассматриваются закрытые системы. Открытые системы обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом. Открытыми системами, например, являются живые организмы и экосистемы.

тате поступления в нее из окружающей среды потоков вещества и энергии.

Чтобы сформулировать признаки, отличающие истинное химическое равновесие, рассмотрим, как возникает состояние истинного химического равновесия, и определим его важнейшую количественную характеристику — константу равновесия. Химическое равновесие может устанавливаться только в тех системах, где происходят *обратимые реакции*. Реакция является обратимой, если в системе одновременно с взаимодействием реагентов, приводящим к образованию продуктов (прямая реакция), происходит превращение продуктов обратно в реагенты (обратная реакция). Например, в первом эксперименте прямой реакцией является превращение водорода и иода в иодоводород, но как только появляются первые молекулы HI, начинает протекать обратная реакция — разложение иодоводорода. При записи уравнений обратимых химических реакций вместо знаков равенства или стрелки используют знак \rightleftharpoons . Например, обратимую реакцию, протекающую в смеси водорода, иода и иодоводорода, можно изобразить уравнением



Следует отметить, что *установление равновесия не означает действительного прекращения протекания реакций*. В рассмотренных экспериментах концентрации водорода и иода остаются в состоянии равновесия постоянными не потому, что молекулы H_2 и I_2 перестают реагировать друг с другом, образуя HI, а потому, что число молекул H_2 и I_2 , расходующихся за какой-то промежуток времени, точно равно числу молекул H_2 и I_2 , появляющихся в реакционной смеси в результате разложения иодоводорода. Концентрация иодоводорода, в свою очередь, не меняется не потому, что прекращается образование и разложение молекул HI, а потому, что в единицу времени разлагается и образуется равное число этих молекул. Из сказанного можно сделать вывод, что *истинное химическое равновесие имеет динамический характер*, и дать определение химического равновесия.

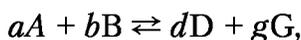
Истинным химическим равновесием называют такое состояние реакционной системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Неизменные при данных температуре и давлении концентрации компонентов системы, в которой установилось

равновесие, называют **равновесными**. Обычно равновесные концентрации обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки, например равновесные концентрации иода, водорода и иодоводорода можно записать так: $[I_2]$, $[H_2]$, $[HI]$. Связь между равновесными концентрациями всех реагентов и продуктов реакции выражает **закон действующих масс**.

Отношение произведений концентраций продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций реагентов, также взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной.

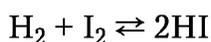
Эта постоянная называется **константой равновесия**. Для обратимой химической реакции, которую в общем виде можно изобразить уравнением



закон действующих масс можно математически описать следующим образом:

$$K = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b}, \quad (4.1)$$

где K — константа равновесия; $[D]$, $[G]$ — равновесные концентрации продуктов реакции; d , g — их стехиометрические коэффициенты; $[A]$, $[B]$ — равновесные концентрации реагентов; a , b — их стехиометрические коэффициенты. Например, для обратимой реакции



константу равновесия можно рассчитать по уравнению

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Подставив числовые значения равновесных концентраций, установившихся в экспериментах, получим

$$K = \frac{(1,31 \cdot 10^{-3})^2}{(1,84 \cdot 10^{-4})(1,84 \cdot 10^{-4})} = 50,7.$$

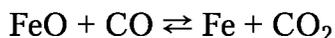
В числителе константы равновесия записывают концентрации продуктов реакции, а в знаменателе — концентрации реагентов. В ходе реакции концентрации реагентов уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются.

Следовательно, чем полнее происходит превращение исходных веществ в продукты реакции, тем больше числовое значение константы равновесия.

Содержание газов часто характеризуют парциальными давлениями. *Парциальное давление* — это давление, которое рассматриваемый газ производил бы на стенки сосуда, если бы он один занимал весь его объем. Константы равновесия для реакции с участием газообразных веществ можно рассчитывать как через молярные концентрации газов, так и через парциальные давления. Константы равновесия, рассчитанные через молярные концентрации K_c и через парциальные давления K_p , могут различаться.

Равновесные концентрации всех компонентов системы присутствуют в выражении для константы равновесия только в том случае, если равновесная система является гомогенной (например, состоит только из газов). Если же речь идет о гетерогенной системе, компонентами которой являются газообразные и твердые или газообразные и жидкие вещества, то концентрации твердых и жидких веществ в уравнение для расчета K не входят.

Например, константа равновесия для системы



равна отношению парциальных давлений газообразных оксидов углерода (IV) и (II):

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})}.$$

Проиллюстрировать динамический характер химического равновесия можно на следующем примере. Пусть одностадийная обратимая реакция описывается уравнением



Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции равна

$$\vec{v} = \vec{k}c^2(\text{A}), \quad (4.2)$$

а скорость обратной реакции составляет

$$\vec{v} + \vec{k}c(\text{B}), \quad (4.3)$$

где \vec{k} и \vec{k} — константы скорости прямой и обратной реакций.

Если исходная система состоит только из вещества А, то скорость прямой реакции в начальный момент максимальна, а по мере превращения вещества А в вещество В уменьшается (рис. 4.2). Наоборот, скорость обратной реакции в начальный момент равняется нулю, так как исходная смесь не содержит ве-

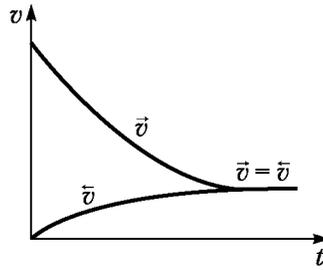


Рис. 4.2. Выравнивание скоростей прямой и обратной реакций при установлении химического равновесия

щества В. При возрастании концентрации вещества В в соответствии с уравнением (4.3) растет и скорость обратной реакции. Обе скорости изменяются до тех пор, пока не станут равными, т.е. до наступления равновесия. В состоянии равновесия

$$\vec{v} = \bar{v} \quad (4.4)$$

или, что то же самое,

$$\vec{k}[A]^2 = \bar{k}[B]^2. \quad (4.5)$$

Так как речь идет о состоянии равновесия, вместо $c(A)$ и $c(B)$ концентрации обозначены через $[A]$ и $[B]$.

После перенесения констант скорости в одну часть уравнения, а концентраций — в другую получаем

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[B]}{[A]^2}. \quad (4.6)$$

Уравнение (4.6) является частным случаем уравнения (4.1). Из него следует, что констант равновесия можно рассчитывать как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{\vec{k}}{\bar{k}}. \quad (4.7)$$

Следует отметить, что приведенный вывод уравнений (4.6) и (4.7) корректен только для реакций, стехиометрия которых отражает их механизм.

Эксперименты, проведенные для очень большого числа разнообразных обратимых реакций, позволили установить *общие признаки истинного химического равновесия*.

- При отсутствии внешних воздействий установившиеся равновесные концентрации не изменяются сколь угодно долго.

- Значение константы равновесия не зависит от того, подходит система к равновесию со стороны реагентов или со стороны продуктов. Этот признак хорошо демонстрируют эксперименты 1 и 2. Если провести при тех же температуре и давлении любое число экспериментов с самыми разнооб-

разными начальными концентрациями водорода, паров иода и иодоводорода, в каждом случае будут устанавливаться не изменяющиеся со временем равновесные концентрации всех трех веществ. Эти концентрации будут отличаться от тех, что устанавливались в экспериментах 1 и 2, но вычисленная на основании новых экспериментов константа равновесия будет оставаться постоянной. Более того, если готовить смеси H_2 , I_2 и HI при произвольных температуре и давлении, а затем приводить их к $T = 723,15 \text{ K}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$, то через некоторое время в этих смесях установятся концентрации, соответствующие K , равной 50,7.

- Система следует за внешними воздействиями, если внешнее воздействие снимается, система возвращается в исходное состояние. Этот признак можно продемонстрировать на таком эксперименте: для смеси трех газов (H_2 , I_2 и HI) при $723,15 \text{ K}$ и $101,3 \text{ кПа}$ константа равновесия $K = 50,7$. Если эту смесь нагреть до более высокой температуры, то константа равновесия уменьшится, но при охлаждении до исходной температуры она вновь станет равной 50,7.

4.2. Смещение химического равновесия.

Принцип Ле Шателье

Важнейшие из условий, при которых химическая реакция протекает самопроизвольно или в которых ее проводят, — это концентрации реагентов и продуктов, температура и давление. Изменение любого из этих условий приводит к нарушению равенства скоростей прямой и обратной реакций, вследствие чего меняются концентрации компонентов системы. В результате через какой-то промежуток времени устанавливается другое состояние равновесия, которое будет характеризоваться новыми равновесными концентрациями. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется **смещением** или **сдвигом равновесия**. При смещении равновесия, вызванном изменением концентраций и давления, константа равновесия остается постоянной, при изменении температуры константа равновесия меняется. Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий описывает **принцип Ле Шателье**.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Рассмотрим влияние изменений концентраций, давления и температуры.

Изменение концентраций. В результате протекающей в водном растворе обратимой реакции между катионами железа (III) Fe^{3+} и тиоцианат-ионами NCS^-



устанавливается равновесие, которое в соответствии с законом действующих масс можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{FeNCS}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]}$$

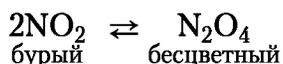
Если к этому раствору добавить раствор соли железа (III), например $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, то интенсивность красно-красной окраски раствора увеличится, что свидетельствует о смещении равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье вправо. Внешнее воздействие в данном случае заключалось в увеличении концентрации одного из реагентов. Для ослабления этого воздействия часть прибавленных катионов железа (III) связывается тиоцианат-ионами и превращается в катионы FeNCS^{2+} . В результате концентрация этих катионов возрастает, о чем свидетельствует усиление красно-красного окрашивания. Константа равновесия при этом остается неизменной, хотя равновесные концентрации всех компонентов изменились: $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{FeNCS}^{2+}]$ увеличились, а $[\text{NCS}^-]$ уменьшилась. Если к рассматриваемому раствору добавить катионы FeNCS^{2+} , то равновесие сместится влево: часть добавленных катионов FeNCS^{2+} распадется на Fe^{3+} и NCS^- . Тем самым последствие внешнего воздействия будет ослаблено.

Итак, при увеличении концентрации хотя бы одного из реагентов равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, а при добавлении продуктов — в сторону реагентов.

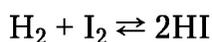
Изменение давления. Изменение этого параметра вызывает смещение равновесия только в реакциях с участием газообразных веществ и притом лишь в таких, где суммы стехиометрических коэффициентов в левой и правой частях уравнения реакции не равны.

Известно, что давление газа на стенки сосуда обусловлено ударами движущихся молекул этого газа по стенкам. Чем больше молекул в сосуде, тем больше ударов, тем, следовательно,

выше давление. Если внешнее воздействие состоит в увеличении давления, т.е. сжатии газа, то содержание молекул в единице объема возрастает. Для ослабления эффекта внешнего воздействия содержание молекул должно уменьшиться. Поэтому *при повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с уменьшением числа молекул.* Например, в равновесной системе

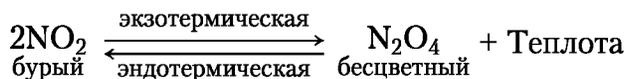


прямая реакция (димеризация NO_2) сопровождается уменьшением числа молекул, поэтому при повышении давления равновесие смещается вправо, в чем можно наглядно убедиться по ослаблению бурой окраски газовой смеси. В равновесной системе



при изменении давления равновесие не смещается, так как в левой и правой частях уравнения реакции суммы стехиометрических коэффициентов равны 2, и общее число молекул при изменении давления остается постоянным.

Изменение температуры. Константа равновесия с ростом температуры может и уменьшаться, и увеличиваться. Направление этого изменения определяется тепловым эффектом реакции. Принцип Ле Шателье так описывает влияние температуры на равновесие: *повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение — экзотермической реакции.* Чтобы не ошибаться при определении направления смещения равновесия в результате изменения температуры, удобно рассматривать теплоту как один из продуктов реакции. Например, в равновесной системе



прямая реакция является экзотермической, т.е. идет с выделением теплоты. Если происходит повышение температуры, т.е. в систему вводится дополнительное количество теплоты, то ослабление эффекта этого воздействия возможно в результате смещения равновесия влево, в сторону эндотермической реакции, которая сопровождается расходом теплоты. Итак, при нагревании концентрация NO_2 в рассматриваемой системе увеличивается (что можно установить по усилению интенсивности окраски), а концентрация N_2O_4 уменьшается.

4.3. Значение химических равновесий в природе

Отличия химических равновесий в неживой и живой природе. Любая химическая реакция в неживой и живой природе может самопроизвольно протекать только в направлении, позволяющем достичь равновесия. После достижения состояния равновесия увеличение концентраций продуктов реакции прекращается. Смещение равновесия в обратном направлении, т.е. в сторону реакции превращения продуктов в исходные вещества, возможно только за счет подвода энергии к реакционной системе извне.

В неживой природе такой подвод энергии почти не встречается, и потому в неживой природе идут только самопроизвольные химические реакции, протекающие до состояния химического равновесия. Напротив, в живых организмах чрезвычайно распространен подвод энергии для осуществления обратных реакций, т.е. превращения продуктов самопроизвольных реакций в реагенты. По этой причине число неорганических соединений, являющихся естественными продуктами развития литосферы, атмосферы и гидросферы, значительно уступает числу природных органических веществ.

Особые случаи равновесия в природе. На поверхности малорастворимых, но постоянно контактирующих с водой минералов протекают реакции, которые являются причиной их *выветривания*, т.е. разрушения под воздействием воды, углекислого газа, кислорода. Типичным примером выветривания пород является растворение карбонатов:



Подобные реакции происходят медленно, но грунтовые воды имеют продолжительный контакт с минералами типа известняка CaCO_3 . В результате такие реакции протекают или до достижения состояния истинного равновесия, или так называемого квазиравновесия, когда равновесие почти достигается (частица «квази» здесь имеет смысл «почти», «близко»). Ряд таких реакций рассматривается в химии элементов.

Надо отметить, что квазиравновесный характер природных процессов, подобных превращению твердого CaCO_3 в раствор $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, часто связан с принципом Ле Шателье. Поступающий в виде атмосферных осадков раствор CO_2 в воде замещает раствор, находившийся в контакте с CaCO_3 . Иными словами, реагент поступает из окружающей среды, а продукт $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ выводится из реагирующей системы.

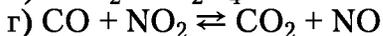
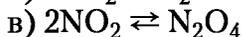
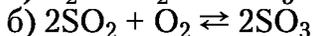
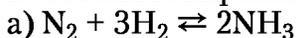
В соответствии с принципом Ле Шателье это вызывает сдвиг равновесия в сторону прямой реакции.

В природе существуют также псевдоравновесия (частица «псевдо» означает «ложный», «мнимый») или метастабильные состояния. Псевдоравновесия проявляются в том, что реакции с большими константами равновесия при определенных условиях не идут из-за высоких энергий активации. Например, сухая древесина (целлюлоза), торф, залежи каменного угля, нефть могут гореть, но в обычных условиях не воспламеняются, так как для начала реакции горения нужно затратить большую энергию активации. Когда же в результате нарушения псевдоравновесия загораются леса, торфяные или каменноугольные залежи, нефтяные или газовые месторождения, то такие пожары носят характер стихийного бедствия.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Сравните формулировки закона действующих масс для химического равновесия и для скорости элементарной стадии химической реакции.

2. Составьте выражения констант равновесия следующих реакций:

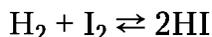


В каких единицах измеряется константа равновесия K для каждой из приведенных систем, если концентрации всех веществ измерены в моль/л? Чем определяется единица измерения константы равновесия? Для каких реакций константа равновесия — безразмерная величина?

3. Для какой из химических равновесных систем, приведенных в вопросе 2, константу равновесия можно вычислить, пользуясь выражением, стоящим в правой части уравнения (4.6)? Каким условиям должна соответствовать эта система, чтобы для нее был корректным вывод уравнения (4.6) на основании уравнений (4.2) и (4.3)?

4. В каком направлении сместится равновесие в каждой из систем, приведенных в вопросе 2, при повышении давления?

5. Для системы



константа равновесия при 357°C равна 66,9, а при 448°C уменьшается до 54,5. Какая из реакций (прямая или обратная) является экзотермической?

6. Над трубами заводов, производящих минеральные азотные удобрения, иногда наблюдается выделение красно-бурого дыма, содержащего оксиды азота. Такой дым химики называют «лисий хвост». Когда интенсивность окраски «лисьего хвоста» больше: летом или зимой?

Глава 5

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- определение понятия «тепловой эффект реакции»;
- закон сохранения энергии в приложении к химической реакции, закон Гесса;
- условие самопроизвольного протекания химических реакций при постоянных давлении и температуре;

уметь

- находить в справочной литературе значения термодинамических функций и производить с ними практические расчеты;

владеть

- представлениями об изменении энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в результате химической реакции, о роли энергетики химических реакций в неживой и живой природе.
-

5.1. Основные понятия

Энергетика химических реакций изучается в рамках раздела химии, который называется **химической термодинамикой**. Вместе с учением о строении вещества и химической кинетикой химическая термодинамика образует теоретическую основу всей современной химии. Она позволяет определять направление и полноту протекания самопроизвольных химических реакций, а также затраты энергии, необходимые для осуществления тех реакций, которые самопроизвольно идти не могут.

Термодинамические системы. В термодинамике оперируют понятием «система», определение которого приведено в предыдущей главе. Следует подчеркнуть, что объектом изучения термодинамики являются системы, которые состоят из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), их называют макроскопическими (от греч. *makros* — большой). **Классическая термодинамика** рассматривает систему в целом, не связывая ее свойства со свойствами отдельных час-

тиц. В этом отношении ее дополняет **статистическая термодинамика**, применяющая методы теории вероятности для учета свойств отдельных микроскопических частиц, из которых состоят макроскопические системы, и объясняющая на этой основе свойства систем.

Наряду с уже упомянутыми в предыдущей главе открытыми и закрытыми системами химическая термодинамика рассматривает также **изолированные (замкнутые) системы**, которые не могут обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией (в виде теплоты или работы). Создать полностью изолированную от ее окружения систему практически невозможно. Однако хорошей моделью для нее служит содержимое термоса, надежно закрытого пробкой.

Различают гетерогенные (неоднородные) и гомогенные (однородные) системы. **Гетерогенная система** состоит из различающихся по составу или свойствам макроскопических частей, отделенных одна от другой поверхностями раздела. На этих поверхностях скачком изменяются одно или несколько свойств. Например, гетерогенную систему образуют содержащая множество растворенных солей морская вода и насыщенный водяными парами воздух над ней. На границе между водой и воздухом скачкообразно изменяются состав, плотность, электрическая проводимость, теплопроводность и ряд других свойств. В **гомогенной системе** нет поверхностей раздела, во всех своих точках она имеет одинаковые свойства. Примерами гомогенных систем являются газовые смеси и жидкие растворы.

Часть гетерогенной системы, характеризующаяся одинаковыми свойствами во всех своих точках и отделенная от других частей системы поверхностью раздела, называется **фазой**. Фаза может состоять как из одного, так и из нескольких веществ. Жидкие и твердые фазы называют конденсированными.

5.2. Энтальпия

Внутренняя энергия. Химическая система может состоять из различных частиц: молекул, атомов или ионов. Каждая из частиц обладает энергией, которая обусловлена ее поступательными и вращательными движениями, колебаниями атомов и атомных групп в молекулах (рис. 5.1), силами притяжения и отталкивания, действующими как внутри частиц, так и между ними, внутрядерными взаимодействиями и т.д. Сум-

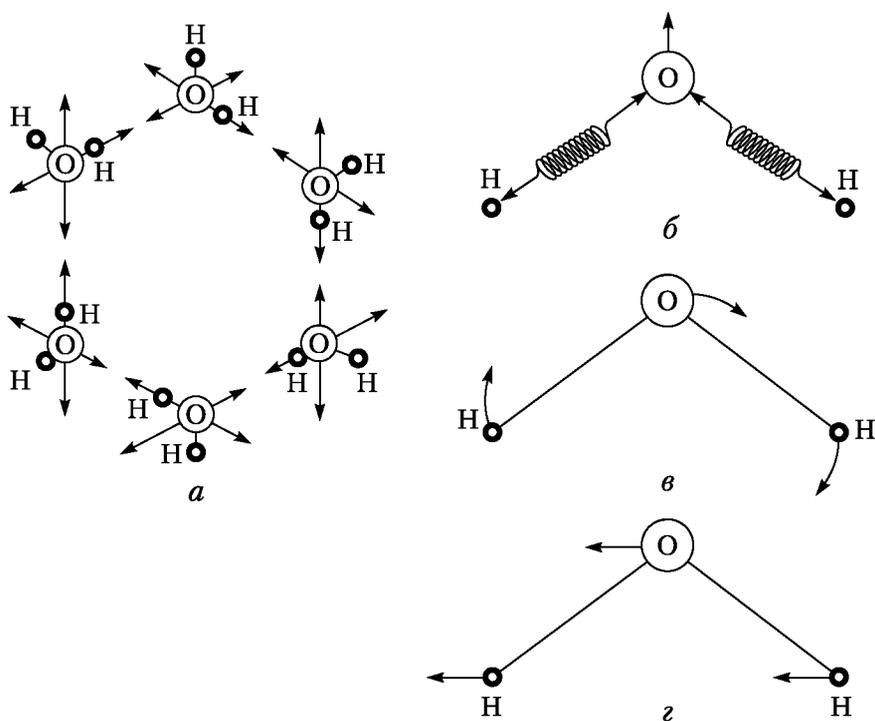


Рис. 5.1. Типы движения молекул воды:

a — колебания молекул в кристаллической решетке льда; *б* — колебания атомов в молекуле; *в* — вращение молекул; *г* — поступательное движение молекул

марный запас энергии системы, складывающийся из сильно различающихся энергий отдельных частиц, называют *внутренней энергией* системы. Ее обозначают буквой U . Внутренняя энергия — *функция состояния* системы, т.е. ее характеристика, в отличие от физических условий существования системы, которые называют *параметрами*. К числу параметров системы относятся температура T , давление p и объем V . Определить экспериментально абсолютное значение внутренней энергии невозможно. Однако можно измерить изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}. \quad (5.1)$$

Первое начало термодинамики. В соответствии с первым началом термодинамики — **законом сохранения энергии** — *теплота Q , подводимая к системе, расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :*

$$Q = \Delta U + A. \quad (5.2)$$

Работа, выполняемая химической системой, часто приводит к ее расширению. Если система не совершает других ви-

дов работы, например электрическую или магнитную, то работу расширения можно рассчитать, пользуясь уравнением

$$A = p\Delta V. \quad (5.3)$$

Если в системе происходит химическая реакция, не вызывающая изменения объема, т.е. если $\Delta V = 0$, то и работа, выполняемая такой системой, тоже равна нулю. В этом случае вся поглощенная системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы:

$$Q = \Delta U.$$

Часто без изменения или с пренебрежимо малым изменением объема протекают реакции в системах, состоящих из твердых или жидких компонентов.

Энтальпия. Гораздо чаще реакции проходят при постоянном давлении. Таковы все реакции, осуществляемые экспериментаторами в открытой лабораторной посуде, и все природные процессы, происходящие на поверхности Земли. В ходе всех этих реакций давление не меняется. Оно равно атмосферному давлению (101,3 кПа). В процессах, происходящих при постоянном давлении, подводимая к системе теплота расходуется не только на увеличение внутренней энергии, но и на совершение работы $A = p\Delta V$, в результате которой увеличивается объем системы:

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (5.4)$$

Изменение объема ΔV равно разности конечного и начального объемов системы:

$$\Delta V = V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}. \quad (5.5)$$

Подставив в уравнение (5.4) выражения для разностей ΔU и ΔV из уравнений (5.1) и (5.5), получаем

$$Q = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}} - p(V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}})$$

или

$$Q = (U_{\text{кон}} - pV_{\text{кон}}) - (U_{\text{нач}} + pV_{\text{нач}}). \quad (5.6)$$

В уравнении (5.6) в скобках приведены конечное и начальное значения еще одной (наряду с внутренней энергией) функции состояния системы — **энтальпии**, которую обозначают буквой H :

$$\begin{aligned} H &= U + pV; \\ Q &= H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \Delta H. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Величину ΔH называют изменением энтальпии в процессе или тепловым эффектом процесса, но часто используют сокращенные названия: теплота или энтальпия процесса.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических процессов, называют *термохимией*.

Тепловой эффект процесса — количество теплоты, выделенной или поглощенной в результате этого процесса.

Так как для создания и высокого, и низкого давления требуются огромные затраты энергии, подавляющее большинство химических реакций в природе, в промышленности и в лабораториях происходит при постоянном давлении, равном атмосферному. По этой причине чаще всего рассматривают тепловые эффекты при постоянном давлении. Их обозначают буквой Q_p . В соответствии с уравнением (5.7) тепловой эффект процесса, происходящего при постоянном давлении, равен изменению энтальпии системы.

Если энтальпия реагентов больше, чем энтальпия продуктов реакции, то реакция сопровождается выделением теплоты, т.е. является экзотермической. В ходе экзотермической реакции энтальпия системы уменьшается, что соответствует отрицательному значению ΔH (рис. 5.2, а).

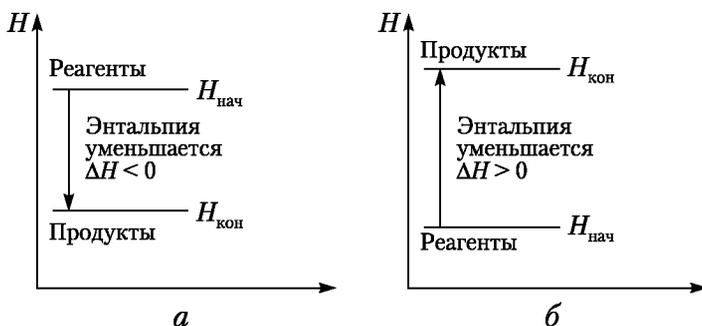


Рис. 5.2. Изменение энтальпии:

а — в экзотермической; б — в эндотермической реакции

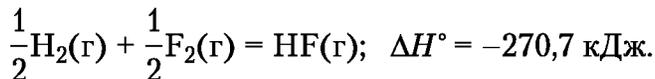
Наоборот, если энтальпия реагентов меньше энтальпии продуктов, то реакция происходит с поглощением теплоты, т.е. является эндотермической. В ходе эндотермической реакции энтальпия системы увеличивается, поэтому ΔH имеет положительное значение (рис. 5.2, б).

Термохимические уравнения. Химическое уравнение, в котором наряду с формулами реагентов, продуктов реакции и их стехиометрическими коэффициентами указан тепловой эффект, называют *термохимическим уравнением*. В термохи-

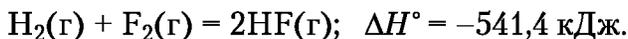
мических уравнениях справа от формул веществ в скобках указывают агрегатное состояние: (г) — газообразное, (ж) — жидкое, (т) — твердое, (к) — кристаллическое, (р) — растворенное.

Для сравнения ΔH различных реакций их необходимо приводить к одинаковым условиям. Как правило, тепловой эффект реакции приводится для *стандартных условий*: давления 101,3 кПа (1 атм) и любой фиксированной температуры. Величины ΔH в этих условиях называют стандартными и обозначают ΔH_T° . Верхний индекс $^\circ$ говорит о том, что тепловой эффект приводится для стандартного давления, а нижний индекс характеризует фиксированную температуру. Например, запись $\Delta H_{400}^\circ = 22$ кДж обозначает, что тепловой эффект какой-то реакции, осуществляемой при нормальном атмосферном давлении и температуре 400 К, равен 22 кДж. Чаще всего приводят значения ΔH_T° для 298,15 К (25°C) и вместо $\Delta H_{298,15}^\circ$ пишут просто ΔH° .

Следует отметить, что числовое значение теплового эффекта реакции зависит от формы записи термохимического уравнения. Например, уравнение реакции синтеза фтороводорода можно записать с дробными стехиометрическими коэффициентами у химических формул водорода и фтора:



Такая форма записи говорит о том, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного фтора в 1 моль газообразного фтороводорода при давлении 101,3 кПа и температуре 25°C сопровождается выделением 270,7 кДж теплоты. (О том, что реакция происходит с выделением теплоты, т.е. является экзотермической, свидетельствует отрицательное значение ΔH° .) Если это же уравнение записать с целочисленными коэффициентами, то числовое значение теплового эффекта будет в два раза больше, так как в два раза увеличиваются количества реагентов и продуктов реакции:



В обоих случаях при образовании 1 моль газообразного фтороводорода выделяется 270,7 кДж теплоты.

Стандартная молярная энтальпия образования. Абсолютное значение энтальпии вычислить невозможно, можно рассчитать только относительные значения в сравнении с ее значениями в *стандартном состоянии*. Стандартное состояние

в химической термодинамике выбирают таким, чтобы было удобно проводить необходимые в каждом конкретном случае расчеты, поэтому определение стандартного состояния может изменяться в зависимости от поставленной задачи. Для процесса образования сложного вещества из простых веществ в качестве стандартного выбрано наиболее устойчивое состояние при стандартных условиях, т.е. при давлении 101,3 кПа и заданной температуре. В справочниках чаще всего приводят стандартную молярную энтальпию образования при температуре 298,15 К, которую обозначают как $\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$ или $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$. В этих обозначениях верхний индекс $^{\circ}$ — символ стандартного состояния, нижние индексы: *обр.* и *f* — сокращения соответственно от русского слова *образование* и английского *formation*, число 298 означает температуру 298,15 К (его часто опускают).

Стандартная молярная энтальпия образования — изменение энтальпии при образовании 1 моль данного вещества в стандартном состоянии из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

Стандартные энтальпии образования простых веществ в стандартных условиях принимают равными нулю. Если химический элемент в стандартных условиях образует несколько простых веществ (аллотропных модификаций), то в качестве стандартного состояния выбирают наиболее устойчивое из них. Например, для углерода стандартным состоянием считается графит, а для серы — ромбическая форма. В таких случаях в скобках после химической формулы простого вещества указывают название наиболее устойчивой аллотропной модификации: С(графит), S(ромб).

Стандартные молярные энтальпии фазовых переходов. Энтальпия изменяется не только в результате химических реакций, но и при фазовых переходах: превращении одной аллотропной модификации в другую, плавлении и затвердевании, испарении и конденсации, сублимации и десублимации. *Сублимация* (возгонка) — переход твердого вещества непосредственно в газообразное, минуя плавление. *Десублимация* — обратный процесс. Температура, при которой происходит фазовое превращение, называется *температурой перехода*. Приводимые в справочниках *стандартные молярные энтальпии фазовых переходов* представляют собой изменения энтальпии в результате фазового перехода 1 моль вещества, находящегося в стандартном состоянии при температуре перехода и нормальном атмосферном давлении. Для взаимно

обратных процессов, например испарения и конденсации, молярные энтальпии равны по абсолютной величине, но обратны по знаку, поэтому в справочниках приводят значения только одной из этих величин. Например, приводимая в справочниках молярная энтальпия испарения воды $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ} = 40,66$ кДж/моль. Это означает, что для превращения 1 моль жидкой воды в водяной пар при температуре кипения 398,15 К (100°C) и давлении 101,3 кПа нужно затратить 40,66 кДж теплоты. Положительное значение $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$ свидетельствует о том, что этот процесс эндотермический. В результате обратного, экзотермического процесса конденсации 1 моль воды выделяет 40,66 кДж теплоты. Следовательно, $\Delta H_{\text{конд}}^{\circ} = -40,66$ кДж/моль.

Стандартные молярные энтальпии сгорания. Определить экспериментально теплоты образования подавляющего большинства органических веществ не удастся, так как невозможно получить их прямым синтезом из простых веществ. Поэтому в термохимических расчетах для органических соединений используют найденные опытным путем теплоты сгорания этих веществ в кислороде. *Стандартная молярная энтальпия сгорания* — изменение энтальпии при полном сгорании 1 моль вещества в его стандартном состоянии при стандартных условиях. Для веществ, состоящих только из атомов углерода, водорода и кислорода, полное сгорание означает их превращение в CO_2 и H_2O . Продукты окисления других элементов определяют в каждом конкретном эксперименте.

Определяя экспериментально теплоты сгорания пищевых продуктов и кормов для сельскохозяйственных животных, устанавливают их энергетическую ценность. При этом тепловой эффект реакции относят не к количеству вещества в молях, а к его массе в граммах. Например, энергетическая ценность 100 г сахара равна 1680 кДж. В диетологии и в науке о кормлении сельскохозяйственных животных энергетическую ценность продуктов и кормов называют калорийностью и измеряют в ккал/г (1 ккал = 4,184 кДж).

Закон Гесса. Тепловые эффекты многих реакций не могут быть определены экспериментально, например для многих веществ невозможно опытным путем определить энтальпию образования, потому что далеко не все сложные вещества можно получить прямым синтезом из простых веществ. В таких случаях прибегают к термохимическим расчетам, в основе которых лежит закон, установленный в 1840 г. российским ученым Г. И. Гессом.

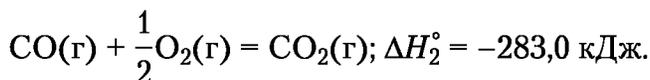
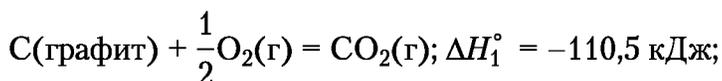
Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода.

Это означает, что если из данных реагентов данные продукты могут быть получены с помощью двух или нескольких различных последовательностей реакций, то сумма тепловых эффектов для каждой из этих последовательностей будет одной и той же. Примером является получение диоксида углерода из графита, которое можно осуществить двумя путями.

Первый путь: прямое окисление графита кислородом до CO_2 :



Второй путь: окисление графита сначала до CO , а затем окисление CO до CO_2 :



В соответствии с законом Гесса

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ,$$

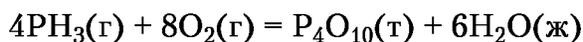
в чем нетрудно убедиться, найдя сумму

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж.}$$

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции можно вычислить, если из суммы стандартных молярных энтальпий образования продуктов реакции вычесть сумму стандартных молярных энтальпий образования реагентов:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = \sum[\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{продукты})] - \sum[\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{реагенты})]. \quad (5.8)$$

При суммировании каждое значение $\Delta H_{f, 298}^\circ$ нужно умножить на стехиометрический коэффициент, стоящий в термохимическом уравнении перед формулой соответствующего вещества. Например, для реакции горения фосфина



изменение энтальпии равно:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{P}_4\text{O}_{10}) + 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [4\Delta H_f^\circ(\text{PH}_3) + 8\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)];$$

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = -2984,00 + 6(-285,83) - [4 \cdot 5,40 + 8 \cdot 0] = -4720,58 \text{ кДж.}$$

Тепловой эффект реакций с участием органических веществ, для которых известны стандартные молярные теплоты сгорания, в соответствии с законом Гесса можно вычислить, если из суммы стандартных молярных энтальпий сгорания реагентов вычесть сумму стандартных молярных энтальпий сгорания продуктов (суммирование следует осуществлять с учетом стехиометрических коэффициентов, как и в расчетах с использованием $\Delta H_{f,298}^{\circ}$).

Тепловые эффекты реакций обычно слабо зависят от температуры, поэтому для их достаточно точной оценки, как правило, можно пользоваться значениями стандартных молярных энтальпий образования и сгорания для температуры 298,15 К. Для более строгих расчетов с учетом зависимости молярных энтальпий от температуры и давления предназначены специальные термодинамические справочники, позволяющие вычислять ΔH при других параметрах.

5.3. Энтропия

Причины самопроизвольного протекания реакций. Среди самопроизвольных реакций известны как экзотермические ($\Delta H_{\text{реакции}} < 0$), так и эндотермические ($\Delta H_{\text{реакции}} > 0$) реакции. Следовательно, изменение энтальпии нельзя считать единственной причиной самопроизвольного протекания реакций. Очевидно, что есть, по меньшей мере, еще одна характеристика системы, изменение которой оказывает влияние на направление протекания процесса, наряду с $\Delta H_{\text{реакции}}$. Эта функция состояния системы называется *энтропией* и обозначается буквой S . Она была введена немецким физиком Р. Клаузиусом в 1865 г.

Качественное представление о содержании понятия энтропии можно получить из анализа такого эксперимента. Пусть два чистых газа, например кислород и азот, первоначально имеют одинаковые давление и температуру и содержатся в сосудах, соединенных трубкой с закрытым краном, как это показано на рис. 5.3. Если кран открыть, то газы приходят в соприкосновение и самопроизвольно смешиваются вплоть до достижения равновесных концентраций. Процесс смешения не сопровождается никакими тепловыми эффектами и после достижения равновесных концентраций самопроизвольного разделения газов никогда не происходит.

Совершенно ясно, что смесь кислорода и азота — их взаимный газовый раствор — является одновременно и более

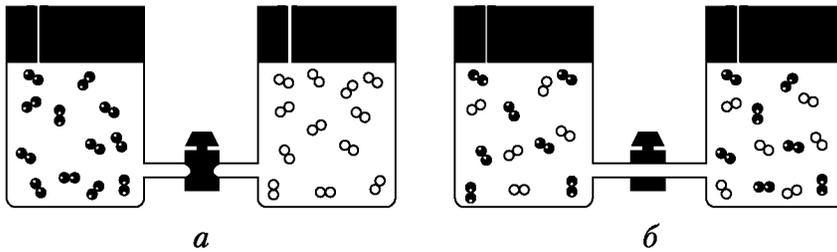


Рис. 5.3. Самопроизвольное смешение двух газов:
а — кран закрыт; *б* — кран открыт

устойчивой, и более сложной системой, чем исходные чистые газы. Интуитивные представления и точный теоретический анализ дают одинаковый итог рассмотрения эксперимента по смешению газов: смесь, взаимный раствор газов, представляет собой более вероятное состояние, чем исходное состояние системы из двух чистых газов.

Анализируя опыт со смешением газов, можно сделать вывод: *системы способны, самопроизвольно изменяться при отсутствии энергетических стимулов, если они могут перейти в состояние, характеризующее большей вероятностью.*

Термодинамическая вероятность. Чтобы уяснить смысл понятия **вероятность состояния**, рассмотрим пример с игрой в кости. Эта игра состоит в том, что два игрока бросают два кубика, на каждой грани которых проставлены очки от 1 до 6. Каждый из игроков перед бросанием называет сумму очков, которая, по его мнению, выпадет на верхних гранях двух костей. Если сумма действительно равна названной, игрок выигрывает ставку. Сумма очков может равняться 2, 3, ..., 12. Вопрос о вероятности состояния в этой игре можно поставить так: *какая сумма имеет наибольшую вероятность реализации?*

Легко видеть, что вероятность выпадения суммы 7 вшестеро выше выпадения сумм 2 и 12. Действительно, суммы 2 и 12 могут выпасть каждая единственным образом: $1 + 1$ или $6 + 6$, а сумма 7 может выпасть следующими шестью способами: $3 + 4$; $4 + 3$; $2 + 5$; $5 + 2$; $1 + 6$; $6 + 1$.

Таким образом, *в качестве меры вероятности состояния системы можно избрать число способов, которыми это состояние может реализоваться.*

Чтобы представить себе, как велико число способов реализации состояния с заданной суммой энергий молекул (макросостояния), рассмотрим пример, когда каждая из трех молекул А, В и С может иметь одну из трех различающихся

между собой энергий: E_1 , E_2 или E_3 . Энергии E_1 , E_2 и E_3 , которыми могут обладать молекулы, называют *энергетическими уровнями*. Каждый из способов распределения молекул по уровням называют *микросостоянием*. Все возможные способы распределения трех молекул по трем энергетическим уровням представлены в табл. 5.1, из которой очевидно, что число способов реализации макросостояния с энергией $E_1 + E_2 + E_3$ равно шести.

Таблица 5.1

Способы распределения трех молекул: А, В и С по трем различным энергетическим уровням: E_1 , E_2 и E_3

Номер микросостояния	Молекулы с энергией		
	E_1	E_2	E_3
1	А	В	С
2	В	С	А
3	С	А	В
4	С	В	А
5	А	С	В
6	В	А	С

Если же N молекул распределяются по k уровням таким образом, чтобы на уровне с энергией E_1 было N_1 молекул, на уровне E_2 было N_2 молекул и т.д.:

Энергетический уровень	E_1	E_2	E_3	...	E_i	...	E_k
Число молекул на уровне	N_1	N_2	N_3	...	N_i	...	N_k

то число микросостояний, отвечающих макросостоянию с энергией, равной сумме энергий N частиц, распределенных по k уровням, будет равно

$$\omega = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_i!\dots N_k!} \quad (5.9)$$

Символом $N!$ (факториал) обозначают произведение всех целых чисел от 1 до N , т.е. $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$.

В рассмотренном выше примере с распределением трех молекул по трем энергетическим уровням на каждом энергетическом уровне было по одной молекуле, т.е. $N_1 = N_2 = N_3 = 1$, а общее число молекул $N = 3$, следовательно, число микросостояний

$$\omega = \frac{3!}{1!1!1!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 1 \cdot 1} = 6.$$

Число микросостояний, отвечающее данному макросостоянию, называют *термодинамической вероятностью* этого макроскопического состояния.

Согласно уравнению (5.9) числовые значения ω тем больше, чем больше общее число частиц

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_i + \dots + N_k$$

и чем больше число энергетических уровней k .

Увеличение ω с ростом N не требует особых пояснений: чем больше число, тем больше его факториал, а поскольку $N!$ находится в числителе дроби, то с ростом числителя увеличивается значение и дроби в целом. Зависимость же ω от k не так очевидна и требует пояснений. Если общее число частиц постоянно, то с увеличением числа энергетических уровней сокращается число частиц на каждом из них. В результате этого каждый из факториалов, находящихся в знаменателе дроби, становится меньше, что ведет к уменьшению их произведения. Произведение большего числа факториалов малых чисел оказывается меньшим, чем произведение меньшего числа факториалов больших чисел, а чем меньше знаменатель, тем больше дробь.

Для больших множеств частиц вероятности их термодинамических состояний — всегда гигантские числа. Их крайне неудобно вычислять и измерять, поэтому вместо термодинамических вероятностей применяют математически равноценные им величины энтропий, которые пропорциональны натуральным логарифмам ω . В расчете на 1 моль частиц энтропия S определяется через термодинамическую вероятность макросостояния вещества при помощи **уравнения Больцмана — Планка**:

$$S = R \ln \omega, \quad (5.10)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Энтропия. В соответствии с уравнением (5.10) *энтропия* — мера вероятности данного состояния, т.е. числа способов, которыми это состояние может реализоваться.

Энтропия возрастает вместе со сложностью порядка, с помощью которого реализуется макросостояние. Но чем сложнее порядок, тем труднее его воспринимают, тем чаще его называют неупорядоченностью или беспорядком. Поэтому часто говорят, что *энтропия — мера неупорядоченности, хаотичности системы*.

Так же как внутренняя энергия и энтальпия, энтропия — функция состояния вещества. Она зависит от температуры, давления, фазового состояния вещества.

Второе начало термодинамики. Существует несколько эквивалентных формулировок этого фундаментального положения всей науки в целом. Одна из них звучит следующим образом.

При любых самопроизвольно протекающих процессах в изолированной системе ее энтропия не может убывать.

Для необратимых процессов в изолированных системах изменение энтропии $\Delta S > 0$, для обратимых процессов $\Delta S = 0$. Обратимым в термодинамике называют такой процесс, после которого система и ее окружение могут вернуться в начальное состояние таким образом, чтобы во всех участвующих в процессе телах не осталось никаких изменений. Обратимый процесс обязательно должен быть равновесным, т.е. проходить настолько медленно и осторожно, чтобы на каждом этапе превращения успевало возникать состояние, бесконечно близкое к равновесному. Все реальные процессы необратимы, лишь небольшое число из них можно приближенно рассматривать как обратимые. Таким образом, в результате реальных процессов энтропия изолированной системы всегда увеличивается.

Третье начало термодинамики. Это фундаментальное положение термодинамики, которое не является следствием первого и второго начал термодинамики.

При абсолютном нуле температуры энтропия кристалла, имеющего полностью упорядоченную структуру, равна нулю при любых значениях параметров состояния.

Эта формулировка третьего начала термодинамики была предложена М. Планком в 1911 г. Она означает, что для любого вещества можно на основе экспериментальных данных определить абсолютные значения энтропии, поскольку за точку отсчета принято ее нулевое значение.

Энтропию 1 моль вещества в его стандартном состоянии при давлении 101,15 кПа и фиксированной температуре называют стандартной молярной энтропией.

Стандартную энтропию обозначают символом S_r° . Она измеряется в Дж/(моль · К). В справочниках чаще всего приводят числовые значения стандартной энтропии при температуре 298,15 К (25 °С) и обозначают ее символом S° без нижнего индекса.

Изменение энтропии при фазовых переходах. На рис. 5.4 показана зависимость энтропии металлического свинца от температуры. Из этого рисунка очевидно, что с повышением температуры энтропия увеличивается. Она быстро растет в кристаллическом свинце за счет усиления колебаний атомов в решетке. При достижении температуры плавления происходит скачкообразное увеличение энтропии на величину $\Delta S_{\text{пл}}$ в результате фазового перехода, сопровождающегося резким возрастанием хаотичности системы. В твердой фазе атомы свинца располагались упорядоченно в узлах кристаллической решетки. В жидкости же такого строгого порядка, распространяющегося на весь объем фазы, уже нет, хотя еще сохраняется так называемый ближний порядок вблизи каждого из атомов. Повышение температуры жидкого свинца не вызывает такого быстрого роста энтропии, который наблюдается в кристаллическом состоянии. Однако при достижении температуры кипения происходит огромное увеличение энтропии на величину $\Delta S_{\text{исп}}$, потому что из жидкого состояния, в котором подвижность атомов Pb была ограничена их достаточно плотным взаимным расположением, свинец переходит в газообразное состояние, где атомы находятся друг от друга на расстояниях, значительно превышающих их собственные размеры, и могут свободно совершать любые хаотичные перемещения, образуя совершенно неупорядоченную систему. Энтропия паров свинца с повышением температуры возрастает незначительно.

Аналогичные изменения энтропии с ростом температуры и в результате фазовых переходов наблюдаются и у других веществ. Наименьшие числовые значения энтропии характерны для твердых кристаллических веществ (табл. 5.2). Причем они больше у веществ со сложной структурой молекул,

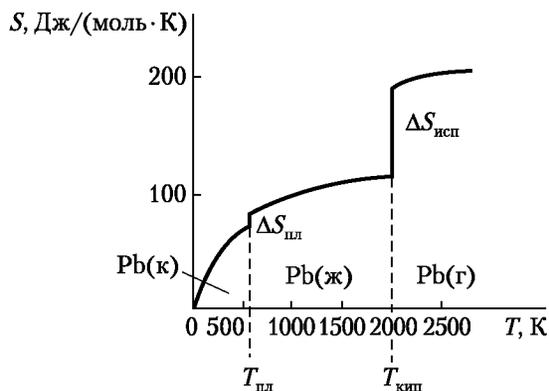


Рис. 5.4. Зависимость энтропии свинца от температуры

Стандартные энтропии S_{298}° некоторых веществ

Кристаллические вещества	$\frac{S_{298}^{\circ}}{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{К}$	Жидкие вещества	$\frac{S_{298}^{\circ}}{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{К}$	Газообразные вещества	$\frac{S_{298}^{\circ}}{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{К}$
С(алмаз)	2,37	СН ₃ ОН	126,7	СН ₃ ОН	255,7
С(графит)	5,74	С ₂ Н ₅ ОН	160,7	С ₂ Н ₅ ОН	292,6
Сu	33,15	Hg	76,02	N ₂	191,54
Ag	42,55	Cs ($t = 28,5^{\circ}\text{C}$)	91,36	O ₂	205,09
Au	47,40	Br ₂	152,2	CO ₂	213,73
H ₂ O ($p = 106 \text{ кПа}$)	48,01	H ₂ O	70,08	H ₂ O	188,72
H ₃ PO ₄	110,5	HNO ₃	155,6	NH ₃	192,68
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ сахароза	360,2	C ₁₀ H ₂₂ декан	374,3	C ₁₀ H ₂₂ пентаметилпетан	472,07

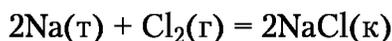
в которых возможны колебательные и вращательные движения одних частей молекул относительно других. Особенно высоки числовые значения энтропии для газов.

Изменение энтропии в химических реакциях. Расчет изменения энтропии системы в результате химической реакции осуществляют аналогично расчету теплового эффекта реакции, используя уравнение

$$\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ} = \Sigma[S^{\circ}(\text{продукты})] - \Sigma[S^{\circ}(\text{реагенты})], \quad (5.11)$$

где $\Sigma[S^{\circ}(\text{продукты})]$ – сумма энтропий продуктов реакции; $\Sigma[S^{\circ}(\text{реагенты})]$ – сумма энтропий реагентов.

При суммировании нужно учитывать стехиометрические коэффициенты перед формулами реагентов и продуктов. Следует отметить также, что в отличие от стандартных энтальпий образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ стандартные энтропии простых веществ не равны нулю. Для примера вычислим изменение энтропии в реакции



$$\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ} = 2S^{\circ}(\text{NaCl}) - [2S^{\circ}(\text{Na}) + S^{\circ}(\text{Cl}_2)];$$

$$\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ} = 2 \cdot 72,12 - [2 \cdot 51,45 + 222,90] = -181,56 \text{ Дж/К}.$$

5.4. Энергия Гиббса

Движущая сила самопроизвольных реакций. На основании изложенного в предыдущем разделе, можно сделать вывод, что *в неизолированной системе самопроизвольно протекают реакции, в результате которых химическая система достигает состояния, характеризующегося не только меньшей внутренней энергией или энтальпией, но и большей вероятностью (энтропией)*. Учесть одновременно действие обоих указанных факторов для систем, находящихся при постоянных давлении и температуре, позволяет особая функция состояния, которую называют *энергией Гиббса*. Эта функция названа в честь американского физика Дж. У. Гиббса, который ввел ее в термодинамику в 1874 г. Она обозначается буквой G :

$$G = H - TS. \quad (5.12)$$

Абсолютные значения энергии Гиббса невозможно определить так же, как и абсолютные значения энтальпии, поэтому в качестве характеристики вещества используют изменение энергии Гиббса при реакции образования этого вещества из простых веществ, которую называют его энергией Гиббса образования и стандартизируют так же, как энтальпии образования.

Стандартная молярная энергия Гиббса образования — изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль данного вещества в стандартном состоянии из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

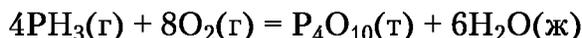
В справочниках чаще всего приводят стандартную молярную энергию Гиббса образования при температуре 298,15 К, которую обозначают $\Delta G_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, или $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$. Нижний индекс 298 часто опускают. Стандартные молярные энергии Гиббса образования простых веществ принимают равными нулю.

Изменение энергии Гиббса в результате реакции $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ можно вычислить двумя способами. Первый из них основан на использовании энергий Гиббса образования: $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ находят как разность сумм энергий Гиббса образования продуктов и реагентов:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} = \sum[\Delta G_{f, 298}^{\circ}(\text{продукты})] - \sum[\Delta G_{f, 298}^{\circ}(\text{реагенты})]. \quad (5.13)$$

При суммировании каждое значение $\Delta G_{f, 298}^{\circ}$ нужно умножать на стехиометрический коэффициент, стоящий в термо-

химическом уравнении перед формулой соответствующего вещества, так же, как это делается при расчете $\Delta H^\circ_{\text{реакции}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{реакции}}$. Например, для реакции горения фосфина



изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \Delta G^\circ_f(\text{P}_4\text{O}_{10}) + 6\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - [4\Delta G^\circ_f(\text{PH}_3) + 8\Delta G^\circ_f(\text{O}_2)];$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{реакции}} &= -2697,60 + 6(-237,24) - [4 \cdot 13,40 + 8 \cdot 0] = \\ &= -4174,64 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Второй способ расчета заключается в том, что изменение энергии Гиббса в результате реакции вычисляют, используя известные числовые значения $\Delta H^\circ_{\text{реакции}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{реакции}}$, при помощи уравнения

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \Delta H^\circ_{\text{реакции}} - T\Delta S^\circ_{\text{реакции}}. \quad (5.14)$$

Условие самопроизвольного протекания реакций. Для реальных лабораторных и природных условий критерием самопроизвольного протекания химической реакции является неравенство:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} < 0.$$

При постоянных давлении и температуре самопроизвольно протекают реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса.

Реакция продолжается до достижения системой минимального значения энергии Гиббса. В обратимых реакциях минимальная энергия системы достигается в состоянии химического равновесия. После установления химического равновесия энергия Гиббса системы больше не изменяется.

Большие отрицательные значения $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ свидетельствуют о том, что система обладает большой реакционной способностью. Тем не менее следует подчеркнуть, что отрицательное значение изменения энергии Гиббса в реакции говорит только о принципиальной возможности осуществления этого процесса, но не несет никакой информации о его скорости. Нередки случаи длительного существования систем, для которых рассчитанное значение $\Delta G^\circ_{\text{реакции}}$ меньше нуля. Например, для реакции окисления графита



изменение энергии Гиббса имеет довольно большое отрицательное значение: $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = -394,38 \text{ кДж/моль}$. Однако при

обычных условиях не взаимодействуют с кислородом ни графит карандаша, ни каменный уголь, который состоит главным образом из углерода в этой аллотропной модификации. Процесс начинается при активировании реакционной смеси нагреванием и продолжается с большой скоростью с образованием термодинамически устойчивого диоксида углерода.

Если для какой-то гипотетической реакции рассчитанное значение изменения энергии Гиббса имеет большое положительное значение, то такая реакция в принципе невозможна. Однако в природе образуются и долгое время не разрушаются вещества с $\Delta G_f^\circ, 298 > 0$. Их существование объясняется малой скоростью разложения. Такие вещества называют неустойчивыми термодинамически, но устойчивыми кинетически. Очень велико количество термодинамически неустойчивых, но долгое время не распадающихся соединений, которые получают в лабораториях и на химических производствах.

Соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов.

Осуществлению реакции благоприятствует выделение теплоты ($\Delta H_{\text{реакции}} < 0$) и возрастание неупорядоченности системы ($\Delta S_{\text{реакции}} > 0$). В этом случае энтальпийный $\Delta H_{\text{реакции}}$ и энтропийный $-T\Delta S_{\text{реакции}}^\circ$ вклады в $\Delta G_{\text{реакции}}$ действуют в одном направлении и обуславливают большое отрицательное значение изменения энергии Гиббса.

Экзотермические реакции ($\Delta H_{\text{реакции}} < 0$), сопровождающиеся уменьшением энтропии ($\Delta S_{\text{реакции}} < 0$), протекают при условии превышения абсолютного значения теплового эффекта реакции над абсолютным значением энтропийного вклада:

$$|\Delta H_{\text{реакции}}| > |-T\Delta S_{\text{реакции}}|.$$

Если реакция сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{реакции}} > 0$), то она может протекать только в том случае, если в результате значительного возрастания энтропии ($\Delta S_{\text{реакции}} > 0$) энтропийный вклад $-T\Delta S_{\text{реакции}}$ преобладает над энтальпийным, т.е. если

$$|-T\Delta S_{\text{реакции}}| > |\Delta H_{\text{реакции}}|.$$

Такое соотношение энтропийного и энтальпийного вкладов характерно для реакций, в которых твердые или жидкие вещества превращаются в газы. Повышение температуры вызывает увеличение энтропийного вклада. Поэтому при высоких температурах могут протекать реакции, неосуществимые без нагревания.

Эндотермические процессы с $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ невозможны ни при каких температурах.

Следует отметить, что при очень высоких температурах порядка 4000–6000 К происходит диссоциация на атомы любых молекул, которая сопровождается значительным ростом энтропии. Энтропийный вклад становится доминирующим, и поэтому при таких температурах химические соединения практически не существуют. Напротив, при очень низких температурах энтропийный вклад ничтожен, и поэтому могут самопроизвольно проходить только экзотермические процессы.

Связь изменения энергии Гиббса и константы равновесия реакции. По значению стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ можно рассчитать числовое значение константы равновесия K :

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} = -RT \ln K, \quad (5.15)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Большим отрицательным значениям изменения энергии Гиббса соответствуют большие значения констант равновесия, свидетельствующие о том, что в реакционной смеси больше продуктов реакции, чем реагентов. Другими словами, сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции имеет место, если $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} \ll 0$ и $K \gg 1$.

5.5. Значение и применение энергетики химических реакций

Константа равновесия и направление реакции. Уравнения (5.7), (5.11) и (5.13) позволяют осуществлять расчет $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{реакции}}^{\circ}$, если известны соответствующие числовые значения энергий Гиббса, энтальпий образования и энтропий всех продуктов и реагентов реакции. Уравнение (5.15) позволяет определять константу равновесия K по числовому значению $\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ}$ для любой температуры. В свою очередь, по числовому значению K можно рассчитать равновесные концентрации при любых начальных концентрациях. Тем самым можно, в частности, прогнозировать эффективность промышленных химических процессов.

Кроме того, числовые значения K позволяют объяснить возможность протекания природных процессов, в том числе и процессов с малыми константами равновесия. К числу важнейших природных реакций с $K \ll 1$ относятся, например, многие геохимические реакции выветривания горных пород

и почвообразующих минералов, протекающие в условиях удаления водорастворимых продуктов и порождающие природные круговороты биогенных элементов: углерода, азота, фосфора, кальция и т.д. Различие состоит лишь в том, что для одних элементов в числе важнейших оказываются реакции окисления или денитрификации (удаление группы $-\text{NO}_2$) органических веществ с $K \ll 1$, а для других — реакции растворения с $K \gg 1$. Интенсивность круговоротов зависит от констант равновесия, хотя и определяется не только ими, но и такими факторами, как, например, количество атмосферных осадков и температура.

При отсутствии в справочной литературе точных термодинамических данных большую практическую ценность представляет полуколичественная оценка $\Delta G_{\text{реакции}}$ и K . Для подобных прогнозов наибольший интерес обычно представляет область вблизи температуры 298,15 К (25°C). При этом знак и числовое значение $\Delta G_{\text{реакции}}$ определяются тем, какой из вкладов (энтропийный или энтальпийный) имеет большее абсолютное значение.

Например, для реакций, идущих с поглощением 1 моль газа, энтропийный вклад всегда является положительной величиной в 40–60 кДж (табл. 5.3). Для нахождения энтропийного вклада надо знать количество (моль) поглощаемого (или выделяемого) газа Δn . Для оценки $-T\Delta S$ следует Δn умножить на усредненное значение 50 кДж, учитывая знак Δn .

Ориентировочное значение энтальпийного фактора $\Delta H_{\text{реакции}}^\circ$ можно найти с помощью средних энергий химических связей, о чем более подробно см. гл. 11. Для реакций синтеза из конденсированных (твердых и жидких) соединений нужно знать лишь $\Delta H_{\text{реакции}}^\circ$, так как энтропийный фактор этих реакций близок к нулю (см. табл. 5.3).

Гораздо более сложным является предсказание характеристик химического равновесия в водных растворах. Как очевидно из табл. 5.3, диссоциация слабых кислот и оснований характеризуется небольшими положительными значениями $\Delta G_{\text{реакции}}^\circ$, при этом $-T\Delta S$ также имеют положительные значения. Этот результат отражает сложный механизм реакций диссоциации в растворах. Он свидетельствует о том, что эти реакции не являются процессами простого увеличения числа частиц, которые должны были бы сопровождаться увеличением энтропии. Из примеров, приведенных в табл. 5.3, очевидно, что растворение солей сопровождается энтальпийными и энтропийными вкладами различных знаков. Прогно-

Таблица 5.3

Термодинамические характеристики реакций при 298 К (25°С)

Реакция	Δn , моль	ΔG° , кДж	ΔH° , кДж	$-\Delta \Delta S^\circ$, кДж
Образование из простых веществ				
$2\text{Na(к)} + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{Na}_2\text{O(к)}$	-0,5	-377,1	-416,0	+38,9
$\text{Mg(к)} + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{MgO(к)}$	-0,5	-569,6	-601,8	+32,2
$2\text{Al(к)} + 3/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	-1,5	-1582	-1676	+94
$\text{Si(к)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SiO}_2(\text{к})$	-1	-856,7	-910,9	+54,2
$4\text{P(белый)} + 5\text{O}_2(\text{г}) = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{к})$	-5	-2698	-2985	+287
$\text{S(ромб)} + 3/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_3(\text{ж})$	-1,5	-368,4	-439,0	+70,6
$\text{Na(к)} + 1/2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{NaCl(к)}$	-0,5	-384,2	-411,2	+27,0
$\text{Mg(к)} + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{MgCl}_2(\text{к})$	-1	-591,6	-641,1	+49,5
$\text{Al(к)} + 3/2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{AlCl}_3(\text{к})$	-1,5	-628,6	-704,3	+75,7
Реакции с поглощением газов				
$\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S(г)} = 3\text{S(ромб)} + 2\text{H}_2\text{O(ж)}$	-3	-106,7	-233,0	+126,3
$\text{Ca(OH)}_2(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) =$ $= \text{CaCO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{O(ж)}$	-1	-74,8	-112,6	+37,8
$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O(ж)} =$ $= 2\text{KHCO}_3(\text{к})$	-1	-37,3	-93,0	+55,7
$\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_3(\text{ж})$	-1,5	-68,2	-142,1	+73,9
Синтез из конденсированных соединений				
$\text{CaO(к)} + \text{SiO}_2(\text{к}) = \text{CaSiO}_3(\text{к})$	0	-89,7	-89,6	-0,1
$3\text{CaO(к)} + \text{P}_2\text{O}_5(\text{к}) = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})$	0	-737,4	-739,1	+1,7
$\text{CaO(к)} + \text{SO}_3(\text{ж}) = \text{CaSO}_4(\text{к})$	0	-351,4	-360,5	+9,1
Диссоциация в водных растворах				
$\text{H}_2\text{O(ж)} = \text{H}^+(\text{р}) + \text{OH}^-(\text{р})$	0	+79,87	+55,81	+24,06
$\text{H}_2\text{S(р)} = \text{H}^+(\text{р}) + \text{HS}^-(\text{р})$	0	+40,1	+26,9	+13,2
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{р}) = \text{H}^+(\text{р}) + \text{HCO}_3^-(\text{р})$	0	+36,3	+10,9	+25,4
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{р}) = \text{H}^+(\text{р}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{р})$	0	+12,3	-5,5	+17,8
$\text{H}_2\text{PO}_4(\text{р}) = \text{H}^+(\text{р}) + \text{H}_2\text{PO}_4^{2-}(\text{р})$	0	+41,1	+1,2	+39,9
$\text{AlOH}^{2+}(\text{р}) = \text{Al}^{3+}(\text{р}) + \text{OH}^-(\text{р})$	0	+55,4	+8,7	+46,7
Растворение солей в воде				
$\text{NaCl(к)} = \text{Na}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	0	-9,0	+3,8	-12,8
$\text{NaNO}_3(\text{к}) = \text{Na}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	0	-7,4	+19,0	-26,4
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O(к)} =$ $= \text{Ca}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 2\text{H}_2\text{O(ж)}$	0	+22,4	-2,5	+24,9

зы для реакций в растворах, таким образом, могут основываться только на точных расчетах величин ΔG .

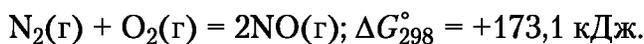
Знак и числовое значение ΔH_T° определяют характер температурных зависимостей констант равновесия. Из уравнений (5.14) и (5.15) можно получить уравнение

$$\lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

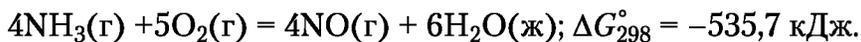
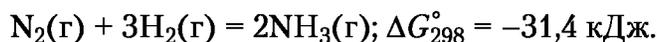
из которого очевидно, что с ростом температуры константы равновесия экзотермических реакций уменьшаются, а константы равновесия эндотермических реакций увеличиваются. Числовые значения тепловых эффектов реакций определяют, насколько быстро или медленно меняется константа равновесия при повышении температуры. Например, тепловой эффект эндотермической реакции диссоциации воды имеет довольно большое положительное значение: $\Delta H^\circ = +55,81$ кДж (см. табл. 5.3), поэтому константа диссоциации воды быстро растет с температурой. Наоборот, реакции диссоциации ортофосфорной кислоты H_3PO_4 сопровождаются малыми тепловыми эффектами, и поэтому ее константы диссоциации практически не зависят от температуры.

Энергетика биосинтеза и синтеза неустойчивых веществ.

Большинство неорганических веществ в условиях, существующих на поверхности Земли, устойчиво в термодинамическом смысле, т.е. для них числовые значения энергий Гиббса образования $\Delta G_f^\circ < 0$ или $\Delta G_f^\circ \ll 0$. Но некоторые соединения термодинамически неустойчивы, т.е. имеют $\Delta G_f^\circ, 298 > 0$. Это относится, например, к большинству неорганических соединений азота, что очень затрудняет и удорожает их промышленное получение. Так, для производства азотной кислоты необходим монооксид азота NO. Однако его нельзя получить прямым окислением азота кислородом, так как $\Delta G_{T, \text{реакции}}$ имеет большие положительные значения до $\sim 2000^\circ\text{C}$:



Поэтому получение NO осуществляют, используя две самопроизвольные реакции:



Это оказывается возможным потому, что для самой трудной стадии первичного связывания азота используется один из лучших аккумуляторов энергии — молекулярный водород.

Многостадийный синтез типичен также для органических соединений в клетке. Биосинтез белков, жиров (липидов) и углеводов (сахаров) не может протекать самопроизвольно из-за того, что все перечисленные соединения способны самопроизвольно окисляться. Иными словами, реакции окисления этих веществ имеют $\Delta G \ll 0$, а реакции их биосинтеза из CO_2 , H_2O и N_2 , соответственно, $\Delta G \gg 0$. В этом — главная причина сложнейшего устройства живых клеток.

Если клетку рассматривать как механизм для биохимического синтеза, то можно убедиться в том, что ее функционирование основывается на двух главных принципах. Первый из них — использование солнечной энергии для осуществления фотосинтетических процессов с $\Delta G_{\text{реакции}} > 0$. Аккумулированная энергия света запасается в молекулах аденозинтрифосфата (АТФ).

Второй принцип — осуществление всех реакций биосинтеза через множество стадий, в каждой из которых принимают участие молекулы АТФ и белков-ферментов. Для прохождения каждой стадии достаточно энергии, выделяемой одной молекулой аденозинтрифосфата.

Многие синтезированные человеком неорганические и органические вещества термодинамически неустойчивы, т.е. имеют $\Delta G_f^\circ > 0$. Их получают так же, как и в живой клетке, в несколько стадий, используя посторонние источники энергии. При этом знание ΔG различных стадий позволяет выбрать кратчайший и эффективный путь синтеза.

Энергетические условия существования жизни. Рассмотренные условия самопроизвольного протекания химических реакций не объясняют сам феномен существования жизни на Земле и не дают теоретически состоятельных оснований для объяснения зарождения и эволюции жизни на нашей планете. Такие основания содержатся в активно ныне развивающейся термодинамике неравновесных процессов. Этот новый раздел термодинамики определяет, в каких условиях могут возникать самоорганизующиеся системы, т.е. жизнь. Главным из этих условий является непрерывный поток высокопотенциальной энергии. На Земле источником высокопотенциальной энергии служит видимый свет Солнца. Биосфера существует за счет видимого света, превращая его в равный по энергии поток теплового инфракрасного излучения, обладающего меньшим энергетическим потенциалом. Это тепловое излучение испускается Землей в космическое пространство. Превращение света в тепловое излучение является термодинамическим условием существования и развития жизни на Земле.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Как изменяется энергия Гиббса в ходе самопроизвольной реакции? Можно ли принудительно осуществлять реакции, неспособные протекать самопроизвольно? Если можно, то как?

2. Допустим, что 1000 шариков белого цвета и 1000 синих шариков равномерно перемешаны в емкости. Что больше, энтропия «смеси» шариков или суммарная энтропия белых и синих шариков до смешения?

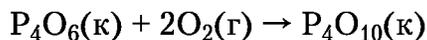
3. Объясните, почему при 298,15 К энтропия 1 моль воды выше всего для газообразного состояния, меньше для жидкого и еще меньше для кристаллического (см. табл. 5.2).

4. Для $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{к})$, $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta H_{f,298}^\circ$ равны соответственно -1279 , -2984 и $-285,8$ кДж/моль, $\Delta G_{f,298}^\circ$ — соответственно $-1119,1$, $-2697,6$ и $-237,24$ кДж. Используя уравнения (5.8), (5.11) и (5.14), рассчитайте ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° реакции получения фосфорной кислоты из оксида фосфора(V).

5. Для реакций



ΔH_{298}° равны соответственно -1640 и -2984 кДж. Рассчитайте тепловой эффект реакции



Можно ли утверждать, что эта реакция протекает самопроизвольно? Можно ли дать оценку ΔG_{298}° этой реакции?

6. Используя данные табл 5.3, уравнения (5.15) и (5.16), рассчитайте константы диссоциации $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{р})$, $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{р})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{р})$ по первой ступени при 25 и 50°C.

Глава 6

РАСТВОРЫ. ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- определения важнейших способов выражения состава растворов и уравнения для их расчета;

уметь

- рассчитывать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов, массовую долю и титр растворенного вещества;

владеть

- представлениями о природе сил, обуславливающих образование и устойчивость растворов, о роли растворов в химии и биологии.
-

6.1. Причины образования растворов

Раствор — это термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, образованная двумя или более индивидуальными веществами.

Растворы бывают газовые, жидкие и твердые. В химии и биологии чаще всего приходится иметь дело с жидкими растворами, а из них самыми распространенными являются водные растворы.

В жидких растворах принято различать растворитель и растворенное вещество. Растворителем чаще всего называют тот компонент раствора, которого больше. В растворителе равномерно распределяются молекулы или ионы растворенного вещества.

Термодинамика растворения. При образовании истинных растворов происходит уменьшение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{растворения}} < 0.$$

Если имеет место сильное взаимодействие частиц растворяемого вещества и растворителя, то процесс растворения экзотермический, т.е. сопровождается выделением теплоты:

$$\Delta H_{\text{растворения}} < 0.$$

В этом случае в соответствии с уравнением

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

изменение энтропии $\Delta S_{\text{растворения}}$ может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Более вероятны процессы, в которых энтропия возрастает:

$$\Delta S_{\text{растворения}} > 0,$$

но при растворении возможно и уменьшение энтропии ($\Delta S_{\text{растворения}} < 0$), если взаимодействующие между собой частицы растворенного вещества и растворителя образуют упорядоченные структуры.

Если же процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H_{\text{растворения}} > 0$), то самопроизвольно такой процесс может протекать только в результате роста энтропии ($\Delta S_{\text{растворения}} > 0$). В этом случае имеет место слабое взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя.

Взаимодействие частиц в растворах. Между частицами растворителя и растворяемого вещества действуют физические и химические силы, обуславливающие образование растворов.

Физические силы, или силы Ван-дер-Ваальса. Они не вызывают разрыва и образования новых химических связей. По своей природе это кулоновские силы, т.е. силы притяжения между разноименными зарядами и силы отталкивания между одноименными зарядами разных молекул. Ван-дер-ваальсовы силы принято разделять на электростатические, поляризационные и дисперсионные.

Электростатические силы (их также иногда называют *ориентационными силами* или *диполь-дипольным взаимодействием*) возникают между молекулами с постоянными электрическими дипольными моментами, т.е. между молекулами, у которых есть положительный и отрицательный полюса. Электростатические силы стремятся расположить молекулы упорядоченно так, чтобы векторы электрических дипольных моментов были ориентированы вдоль одной прямой (рис. 6.1). Такое взаимное расположение диполей энергетически выгодно. Электростатические силы преобладают в растворах полярных веществ в полярных растворителях, например триметиламина $N(CH_3)_3$ в диметиловом эфире $(CH_3)_2O$.

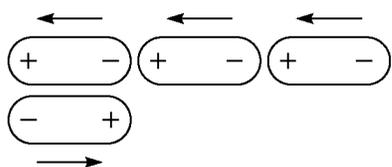


Рис. 6.1. Упорядоченное расположение молекул под действием электростатических сил:

стрелками показаны направления постоянных дипольных моментов молекул

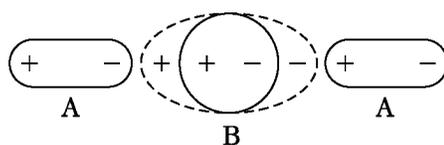


Рис. 6.2. Возникновение наведенного дипольного момента в неполярной молекуле В под действием электрического поля полярных молекул растворителя А

Поляризационные силы, которые называют также *индукционными*, возникают в результате деформации (растяжения) электронной оболочки молекулы неполярного растворимого вещества под действием электрического поля молекул сильно полярного растворителя (рис. 6.2). В результате такой деформации молекула растворимого вещества приобретает дипольный момент (его называют наведенным или индуцированным), возрастают силы притяжения между этой молекулой и молекулами растворителя, а энергия системы понижается. Поляризационные силы всегда гораздо слабее электростатических.

Дисперсионные силы возникают в результате согласования движения электронов в атомах двух соседних молекул (рис. 6.3). Так как любой из электронов атома всегда удален от ядра, его отрицательный заряд и положительный заряд ядра всегда образуют диполь, положение и взаимодействие которого с другими мгновенными диполями очень быстро изменяются во времени. При согласованном движении электронов среднее расстояние между ними в каждый данный момент времени немного увеличивается, в результате чего уменьшается их взаимное отталкивание и увеличивается притяжение

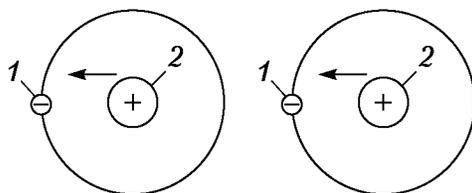


Рис. 6.3. Схема взаимодействия согласующихся мгновенных электрических дипольных моментов (показаны стрелками) атомов соседних молекул:

1 — электроны; 2 — ядра атомов

между электроном одного атома и ядром другого атома, т.е. происходит взаимное притяжение молекул, в результате которого энергия системы уменьшается. Дисперсионные силы действуют между любыми молекулами, как полярными, так и неполярными. Однако они намного слабее электростатических сил, которые преобладают в растворах полярных веществ в полярных растворителях. Действием дисперсионных сил объясняется существование растворов неполярных веществ в неполярных растворителях. Примерами таких растворов являются нефть и жидкий воздух.

Энергия взаимодействий, обусловленных силами Ван-дер-Ваальса, намного меньше, чем энергия химических связей. Тем не менее силы Ван-дер-Ваальса играют важную роль в природе.

Химические силы. К ним относятся водородная связь и ион-дипольное взаимодействие.

Водородная связь возникает между молекулами, в которых атомы водорода связаны с атомами фтора, кислорода и азота. Она характерна для молекул фтороводорода HF, воды H₂O, аммиака NH₃, карбоновых кислот, спиртов, аминокислот и сахаров. Подробнее водородная связь рассмотрена в п. 14.4.

Ион-дипольное взаимодействие — это электростатическое взаимодействие заряженного иона с молекулой полярного растворителя. В электрическом поле иона молекула ориентируется по отношению к нему за счет притяжения разноименных зарядов иона и одного из полюсов диполя (рис. 6.4).

Если с диполем растворителя взаимодействует крупный ион с небольшим зарядом, например K⁺ или Cl⁻, то энергия системы уменьшается незначительно: на 20–60 кДж/моль. Полярная молекула растворителя при этом деформируется не очень сильно. Химическая связь в этом случае не возникает.

Если же ион мал и имеет кратный заряд (Ca²⁺, Al³⁺), то энергия системы «ион — диполь» уменьшается на 80–800 кДж/моль. При этом молекула растворителя деформируется настолько сильно, что электроны в значительной степени уходят от нее к иону и образуется химическая связь.

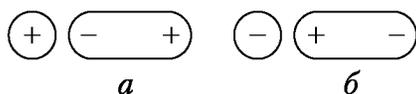


Рис. 6.4. Ориентация полярной молекулы растворителя в электрическом поле:

a — катиона; *b* — аниона

Ион-дипольное взаимодействие проявляется при растворении электролитов в полярных растворителях. Например, при растворении солей, кислот и оснований в воде, жидком аммиаке, спиртах и других сильно полярных растворителях.

6.2. Способы выражения состава растворов

Наиболее употребимы следующие способы выражения состава растворов.

Молярная концентрация — отношение количества вещества В (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора (л):

$$c(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})V} \cdot 1000, \quad (6.1)$$

где $m(\text{B})$ — масса растворенного вещества В, г; $M(\text{B})$ — молярная масса вещества В, г/моль; V — объем раствора, мл; 1000 — коэффициент перевода миллилитров в литры. Отношение $m(\text{B})/M(\text{B})$ дает количество растворенного вещества (моль).

Например, молярная концентрация раствора, в 250 мл которого содержится 0,25 г серной кислоты:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)V} \cdot 1000;$$
$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,25}{98 \cdot 250} \cdot 1000 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Вместо обозначения моль/л допускается обозначение М (например, 0,01 М раствор).

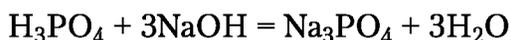
Молярная концентрация эквивалента — отношение количества вещества эквивалента (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора (л).

Уравнение для расчета молярной концентрации эквивалента аналогично уравнению (6.1) с той разницей, что вместо молярной массы вещества записывают молярную массу эквивалента, равную произведению фактора эквивалентности и молярной массы вещества:

$$c[f_{\text{эkv}}(\text{B})\text{B}] = \frac{m(\text{B})}{f_{\text{эkv}}(\text{B})M(\text{B})V} \cdot 1000. \quad (6.2)$$

Например, молярную концентрацию эквивалента фосфорной кислоты в растворе, 100 мл которого содержат 3,27 г H_3PO_4 , при условии полной нейтрализации можно вычислить следующим образом. В реакции полной нейтрализации

участвуют все три катиона водорода каждой молекулы кислоты:



поэтому ее эквивалент в этой реакции — условная частица, $1/3$ молекулы H_3PO_4 . Фактор эквивалентности равен $1/3$, а молярная масса эквивалента — $1/3$ молярной массы фосфорной кислоты: $M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3M(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Исходя из этого, молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты будет равна

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)M(\text{H}_3\text{PO}_4)V} \cdot 1000;$$

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{3,27}{1/3 \cdot 98 \cdot 100} \cdot 1000 = 1 \text{ моль/л.}$$

Для обозначения размерности молярной концентрации эквивалента вместо моль/л допускается использовать сокращение н. (в рассматриваемом примере речь идет об 1 н. растворе фосфорной кислоты).

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалента вещества, называется *нормальным*.

Массовая доля — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m(\text{p})}, \quad (6.3)$$

где $m(\text{B})$ — масса растворенного вещества; $m(\text{p})$ — масса раствора.

В отличие от молярной концентрации массовая доля — безразмерная величина. Ее можно выражать в долях единицы. Например, если в 200 г раствора содержится 4 г сульфата калия, то массовая доля этого вещества равна

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{K}_2\text{SO}_4)}{m(\text{p})}; \quad \omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{4}{200} = 0,02.$$

Массовую долю можно выражать и в процентах. Например, если в 1000 г раствора содержится 12 г хлорида натрия, то массовая доля (%) этого вещества равна

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{p})} \cdot 100\%; \quad \omega(\text{NaCl}) = \frac{12}{1000} \cdot 100\% = 1,2\%.$$

В очень разбавленных растворах массовую долю растворенного вещества выражают в тысячных долях, которые на-

зывают промилле и обозначают ‰, и в миллионных долях, которые обозначают млн⁻¹.

Масса раствора складывается из масс одного или нескольких растворенных веществ и массы растворителя, поэтому для расчета массовой доли растворенного вещества можно воспользоваться уравнением

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(B) + m(\text{растворителя})}. \quad (6.4)$$

Например, массовую долю (%) иода в растворе, приготовленном из 10,6 г иода и 200 г этанола, можно рассчитать при помощи уравнения

$$\begin{aligned} \omega(I_2) &= \frac{m(I_2)}{m(I_2) + m(C_2H_5OH)}; \\ \omega(I_2) &= \frac{10,6}{10,6 + 200} \cdot 100\% = 5\%. \end{aligned}$$

Если известны объем раствора и его плотность, то массовую долю растворенного вещества можно рассчитать, пользуясь уравнением

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{V\rho}, \quad (6.5)$$

где V — объем раствора, мл; ρ — плотность раствора, г/мл.

Моляльность — отношение количества растворенного вещества B (моль) к массе m (кг) растворителя Y ,

$$b(B) = \frac{m(B)}{M(B)m(Y)}. \quad (6.6)$$

Например, моляльная концентрация раствора, приготовленного из 2 г КОН и 200 г H₂O, равна

$$b(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})m(\text{H}_2\text{O})}; \quad b(\text{KOH}) = \frac{2}{56 \cdot 0,2} = 0,18 \text{ моль/кг.}$$

Титр — отношение массы (г) растворенного вещества B к объему раствора V (мл):

$$T(B) = \frac{m(B)}{V}. \quad (6.7)$$

Например, титр раствора, 100 мл которого содержат 5 г Na₂CO₃, равен

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V}; \quad T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/мл.}$$

6.3. Значение растворов в химии и биологии

Большинство химических превращений стремятся проводить в растворах, так как они позволяют осуществлять реакции быстро и в контролируемых условиях. Растворы — это концентрированные среды, в которых реагенты диспергированы до размеров молекул или ионов, и поэтому могут взаимодействовать друг с другом во всем объеме, а не на относительно малой поверхности контакта реагирующих фаз, как в случае грубых механических смесей (горение дров, каменного угля, растворение мыла в воде).

Растворы легко дозируются и перемешиваются.

В биологии роль растворов исключительно велика, так как водные растворы являются естественной средой, в которой развиваются все клеточные процессы. Жизнь возникла в воде. Растения извлекают азот, фосфор, калий и микроэлементы из водных растворов почвы. Почва без воды мертва.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Чем различаются молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента?

2. При приготовлении питательного раствора для гидропонного выращивания растений в 940 г воды растворили 40 г нитрата калия и 20 г гидрофосфата калия. Вычислите массовую долю (%) каждого из растворенных веществ.

3. Для протравливания клубней картофеля перед посадкой используют раствор сульфата меди с массовой долей CuSO_4 , равной 0,02%. Какую массу (г) медного купороса, содержащего 95% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нужно взять для приготовления 10 л такого раствора? Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

4. Какова масса нитрата натрия, содержащегося в 250 мл раствора, молярная концентрация которого 1 моль/л?

5. Чему равна молярная концентрация эквивалента серной кислоты в растворе, 2 л которого содержат 98 г H_2SO_4 , если кислота вступает в реакцию, в результате которой образуется гидросульфат натрия?

6. Вычислите титр раствора хлороводородной кислоты, если в 1 л его содержится 36,5 г HCl .

Глава 7

РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- определения понятий «электролитическая диссоциация», «электролит», «сильный электролит»;
- типы сильных электролитов;

уметь

- записывать уравнения реакций электролитической диссоциации сильных электролитов;

владеть

- представлениями о гидратации ионов, первичной и вторичной гидратной оболочках, кристаллогидратах, об активности и коэффициентах активности, о причинах различной растворимости веществ и количественных характеристиках растворимости.
-

7.1. Диссоциация сильных электролитов

Электролитическая диссоциация — распад молекул или кристаллов растворяемого вещества на катионы и анионы.

Экспериментальное и теоретическое обоснование существования свободных ионов в растворах дал шведский ученый С. Аррениус в 1886 г. Однако в его работах не был раскрыт механизм диссоциации веществ. Крупный вклад в развитие теории электролитической диссоциации внес русский ученый И. А. Каблуков, который установил, что причина распада растворяемых веществ на ионы заключается в их взаимодействии с молекулами растворителя — *сольватации*.

Вещества, молекулы и кристаллы которых в растворе вследствие электролитической диссоциации распадаются на ионы, называют *электролитами*.

Растворы электролитов обладают способностью проводить электрический ток. По способности к электролитической диссоциации различают сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты — это вещества, которые при растворении практически полностью диссоциируют на ионы.

Растворы сильных электролитов содержат частицы только одного типа: гидратированные ионы (катионы и анионы). Закономерности процессов взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом, полученные при изучении растворов сильных электролитов, справедливы и при рассмотрении поведения ионов в растворах слабых электролитов.

Понятие «сильный электролит» относительно. Оно характеризует не только растворяемое вещество, но и растворитель. Например, хлороводород, растворенный в воде, — сильный электролит, а хлороводород, растворенный в безводной уксусной кислоте, — слабый электролит.

По отношению к воде сильными электролитами являются следующие группы веществ:

- почти все простые соли. Исключения: $ZnCl_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, CdI_2 , $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(NCS)_3$;
- многие соли с комплексными ионами (см. гл. 13). Например, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$;
- сильные кислоты: марганцовая $HMnO_4$, хлорная $HClO_4$, азотная HNO_3 , хлороводородная HCl , бромоводородная HBr , иодоводородная HI , серная H_2SO_4 (по первой ступени диссоциации);
- сильные основания: $LiOH$, $NaOH$, KOH , $CsOH$, $RbOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Гидратация. Причиной электролитической диссоциации электролитов в водных растворах является гидратация.

Гидратация — взаимодействие веществ с молекулами воды.

Она обусловлена диполь-дипольным, ион-дипольным взаимодействием, образованием координационных и реже водородных связей.

В результате гидратации образуются гидратированные ионы.

Различают слабую и сильную гидратацию. Слабая гидратация свойственна малозарядным ионам (катионам и анионам) с большим радиусом. В случае слабой гидратации ионы

только ориентируют диполи воды, ориентация не превращается в химическую связь, число ориентированных молекул воды постоянно меняется, диполи воды быстро выходят из контакта с ионом, замещаются другими и имеют малое время жизни в гидратной оболочке. Энергия Гиббса слабой гидратации невелика (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Сравнение характеристик слабо- и сильногидратированных ионов

Характеристика	Слабо-гидратированные ионы		Сильно-гидратированные ионы	
	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
Радиус иона в кристаллах, пм (1 пм = 10 ⁻¹² м)	116	152	67,5	75,5
Среднее время жизни молекулы воды в гидратной оболочке, с	1,2 · 10 ⁻⁹	8,0 · 10 ⁻¹⁰	0,5	Часы
$\Delta G_{\text{гидратации}}$, кДж/моль	-406	-331	-4570	-4380

Сильная гидратация характерна для многозарядных катионов с малым радиусом и проявляется в образовании двух гидратных оболочек (рис. 7.1). В первичной оболочке, которая на рисунке заключена внутри пунктирной линии, ориентация диполей воды перерастает в химическую связь. Время жизни молекул воды в ней может достигать нескольких часов. Во вторичной гидратной оболочке молекулы воды так

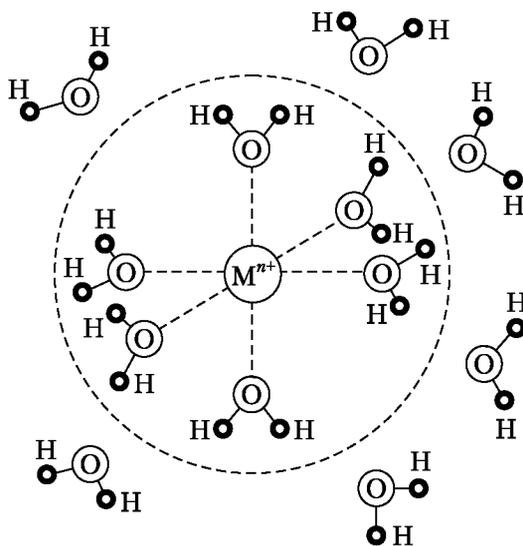


Рис. 7.1. Строение гидратированного катиона при сильной гидратации

же, как при слабой гидратации, только ориентированы относительно первичной гидратной оболочки, которую можно рассматривать как крупный катион (аквакатион). Время жизни молекул во вторичной гидратной оболочке составляет доли секунды.

В целом сильная гидратация сопровождается большими изменениями энергии Гиббса (см. табл. 7.1).

Если гидратная вода сильно удерживается ионами, то из пересыщенных водных растворов выпадают не простые соли, содержащие только катион и анион, а так называемые *кристаллогидраты*. В них на каждый ион соли приходится строго определенное число молекул воды. В кристаллогидратах часто сохраняется первичная гидратная оболочка. Примерами могут служить $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в кристаллических решетках которых каждый катион окружен шестью молекулами воды.

Если сушкой при высоких температурах часть кристаллизационной воды удалить, соль будет поглощать влагу из воздуха. Такое свойство, *гигроскопичность*, проявляет CaCl_2 . Эта соль, поглощая из воздуха воду, образует раствор.

7.2. Коэффициенты активности

Ион в водном растворе находится в гидратированном состоянии. С ростом концентрации изменяется взаимодействие иона с молекулами воды и с соседними ионами.

Рассмотрим интервал концентраций от 10^{-3} до 10 моль/л. Рассчитаем, сколько молекул воды приходится на каждый ион, образующийся при диссоциации сильного электролита типа HCl в миллимолярном (0,001 моль/л) и десятимолярном (10 моль/л) растворах. Каждая молекула HCl при растворении в воде распадается на катион H^+ и хлорид-ион Cl^- , поэтому суммарная концентрация катионов и анионов в миллимолярном растворе составит $2 \cdot 0,001$ моль/л, а в десятимолярном — $2 \cdot 10$ моль/л. Количество воды $n(\text{H}_2\text{O})$, содержащейся в миллимолярном растворе, легко рассчитать, если пренебречь небольшим вкладом электролита в общую массу раствора, т.е. если полагать, что вся масса раствора (1000 г) состоит только из воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль } \text{H}_2\text{O},$$

где $m(\text{H}_2\text{O})$ — масса воды; $M(\text{H}_2\text{O})$ — молярная масса воды.

Теперь легко рассчитать, что на 1 ион в 0,001 М растворе приходится $55,5 / (2 \cdot 0,001) \approx 28\,000$ молекул воды. Любые два

иона в таком растворе разделены многослойной толщей молекул воды.

В 10 М растворе хлороводородной кислоты, 1 л которого имеет массу 1150 г, на долю растворенного HCl приходится 365 г.

Масса воды $m(\text{H}_2\text{O})$ в 1 л такого раствора равна $1150 - 365 = 785$ г, а количество воды

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{785}{18} \approx 43,5 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}.$$

На 1 ион в десятимолярном растворе приходится

$$43,5 / (2 \cdot 10) \approx 2 \text{ молекулы воды.}$$

Это совершенно иное окружение, чем в миллимолярном растворе, во-первых, потому, что уже не может существовать вторичная гидратная оболочка, так как все молекулы воды прочно соединены с ионами, а во-вторых, катионы и анионы сближаются настолько, что их кулоновское взаимодействие становится очень сильным.

Вследствие электростатического взаимодействия в растворах любых концентраций вблизи катиона находятся преимущественно анионы, а вблизи аниона — катионы. Взаимное расположение ионов разного знака в растворе таково, что каждый из них как бы окружен атмосферой, движущимся ро-ем противоположных по заряду ионов. При изменении концентрации раствора меняются строение ионной атмосферы и химическая активность ионов. В разбавленных растворах увеличение числа ионов в единице объема мало сказывается на их взаимодействии с водой и друг с другом, и концентрация ионов может служить мерой их химической активности. С ростом концентрации проявляются электростатические силы, связывающие ионы, и химическая активность ионов становится меньше, чем их концентрация. В области очень высоких концентраций сказывается дегидратация — освобождение иона от гидратной оболочки и активность его снова растет.

Закон действующих масс не учитывает взаимодействия ионов, поэтому в растворах сильных электролитов должно наблюдаться нарушение этого закона. Используя выражения (3.6) и (4.1) для описания поведения растворов сильных электролитов, нужно эти уравнения преобразовать таким образом, чтобы учитывались зависимости констант равновесия и скоростей реакций не только от концентраций, но и от сил межйонного и ион-дипольного взаимодействий. Однако общая теория растворов, которая позволяла бы теоретически учесть все виды внутренних взаимодействий в растворах при

любых концентрациях, пока еще не создана. Поэтому был выбран другой путь: в выражениях (3.6) и (4.1) по предложению американского физикохимика Г. Льюиса (1905) концентрации заменены активностями.

Активность молекул или ионов — это их эффективная концентрация, в соответствии с которой молекулы или ионы проявляют себя в химических и физических процессах¹.

Значения активностей должны быть такими, чтобы при их подстановке сохранялась справедливость закона действующих масс. После замены концентраций активностями уравнение (3.6) принимает вид

$$v = k a_A^a a_B^b, \quad (7.1)$$

где v — скорость реакции; k — константа скорости реакции; a_A^a и a_B^b — активности реагентов А и В.

После такой же замены уравнение (4.1) принимает вид

$$K = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b}, \quad (7.2)$$

где K — константа равновесия; a_A , a_B и a_D и a_G — активности реагентов и продуктов реакции.

Связь между концентрацией c и активностью a осуществляется с помощью *коэффициента активности f* :

$$a = fc. \quad (7.3)$$

Следует отметить, что ни активность, ни коэффициент активности не раскрывают сути сложных взаимодействий в растворах и их используют лишь для того, чтобы сохранить простую, удобную и привычную форму записи выражений закона действующих масс и ряда других важных закономерностей.

В настоящее время теоретический расчет коэффициентов активности возможен только для очень разбавленных растворов, где преобладает наиболее простой тип электростатического взаимодействия между ионами. Для концентрированных растворов, имеющих концентрации, используемые на практике, определение коэффициентов активности производится экспериментально. Ниже приведены коэффициенты активности для растворов хлороводородной кислоты и гид-

¹ Из этого определения следует, что понятие «активность» применимо не только к электролитам, но и к неэлектролитам.

роксида калия, определенные экспериментально в широком диапазоне концентраций:

c , моль/л	0	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0
$f(\text{HCl})$	1	0,965	0,904	0,796	0,851	25,2
$f(\text{KOH})$	1	0,965	0,905	0,798	0,762	15,8

Отметим, что здесь приведены так называемые *средние коэффициенты активности* f_{\pm} , одинаковые для катионов и анионов электролита. Применять такие коэффициенты активности, не отражающие индивидуальные свойства ионов, приходится потому, что определять коэффициенты активности для каждого вида ионов в растворе очень трудно.

Зависимости коэффициентов активности некоторых сильных электролитов от концентраций их растворов изображены и на рис. 7.2, из которого очевидно, что в области очень малых концентраций (меньше 0,01 моль/кг H_2O) коэффициенты активности всех электролитов стремятся к единице. С ростом концентрации они уменьшаются и при концентрациях от 0,1 до 1 моль/кг H_2O имеют минимальные значения. В области высоких концентраций коэффициенты активности снова увеличиваются.

Из рис. 7.2 также очевидно, что характер зависимости f_{\pm} от концентрации сильно различается для одно-однозарядных электролитов типа HCl , KOH , HClO_4 , LiNO_3 , диссоциирующих с образованием однозарядного катиона и однозарядного аниона, и двух-однозарядных электролитов типа CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , диссоциирующих с образованием двухзарядного катиона и двух однозарядных анионов. При одинаковых концентрациях электролитов в растворах коэффициенты активности всех одно-однозарядных электролитов

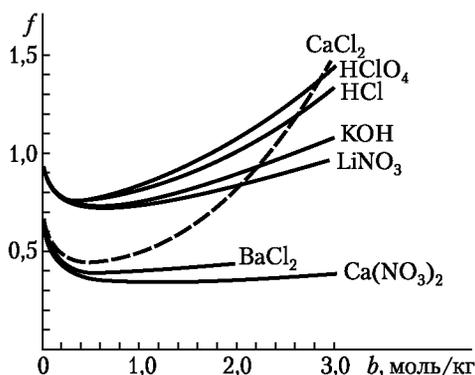


Рис. 7.2. Зависимость коэффициентов активности некоторых сильных электролитов от концентрации их растворов

имеют почти равные числовые значения, если концентрации не превышают 0,1 моль/кг H₂O. Коэффициенты активности двух-однозарядных электролитов в этих условиях заметно отличаются от f_{\pm} одно-однозарядных электролитов, но близки между собой. Из этого можно заключить, что для расчета коэффициентов активности в качестве характеристики раствора нужно пользоваться не концентрацией электролита в растворе, а другой величиной, отражающей концентрации всех видов ионов в растворе и их заряды. Такой характеристикой является ионная сила раствора.

Ионная сила I — это полусумма произведений концентраций каждого из видов ионов c_i на квадрат заряда иона данного вида:

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (7.4)$$

Пользуясь ионной силой раствора, можно теоретически рассчитать коэффициенты активности достаточно разбавленных растворов (до концентраций 0,01 моль/л) при 25°C с помощью уравнения

$$\lg f_{\pm} = -0,509 z_{\text{Кт}} z_{\text{Ан}} \sqrt{I}, \quad (7.5)$$

где $z_{\text{Кт}}$ — заряд катиона; $z_{\text{Ан}}$ — заряд аниона.

7.3. Энергия кристаллической решетки и растворимость солей и оснований в воде

Многие сильные электролиты — соли и основания — образуют ионные кристаллы. В этих кристаллах катионы и анионы связаны электростатическими силами и образуют пространственные решетки, в которых каждый катион контактирует с определенным числом анионов, и наоборот. Геометрия этой структуры очень строга: каждый ион находится в совершенно определенном месте решетки. Примером такой структуры является ионная решетка NaCl, в которой каждый из ионов Na⁺ и Cl⁻ окружен шестью ионами противоположного знака. Энергии образования ионных решеток из свободных ионов имеют очень большие значения. Кристаллическая решетка может быть разрушена только в процессе, который переводит ионы в энергетически более выгодное состояние. Часто таким более выгодным состоянием является состояние гидратированного иона в водном растворе. Иными словами, *ионные кристаллы растворимы, если сумма энергий ги-*

дратации ионов близка по абсолютному значению к энергии образования кристалла из ионов или превышает ее.

Однако предсказать, как будет растворяться данное вещество, на основании теоретического расчета нередко трудно из-за отсутствия термодинамических данных. Поэтому полезно запомнить, что хорошо растворимы следующие группы солей:

- соли, образованные катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , H^+ (кислые соли) (исключения: LiF , Li_2SO_4 , Li_4PO_4);
- все соли, образованные анионами NO_3^- , CH_3COO^- ;
- почти все сульфаты (исключения: BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4);
- почти все хлориды, бромиды, иодиды (исключения: AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CuI , PbCl_2 , PbI_2 , Hg_2Cl_2 , BiI_3).

Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе.

7.4. Произведение растворимости и растворимость малорастворимых солей и оснований

Процесс растворения ионных кристаллов Kt_nAn_m является обратимым:



После достижения равновесия скорость растворения становится равной скорости обратного процесса — кристаллизации. В состоянии равновесия достигается наибольшая при данной температуре равновесная концентрация, называемая *растворимостью* или *концентрацией насыщенного раствора*. Это равновесие может быть описано с помощью закона действующих масс:

$$K = \frac{a_{\text{Kt}}^n a_{\text{An}}^m}{a_{\text{Kt}_n\text{An}_m}}. \quad (7.6)$$

Учитывая, что активность твердого вещества — постоянная величина, уравнение (7.6) можно переписать в следующем виде:

$$K a_{\text{Kt}_n\text{An}_m} = a_{\text{Kt}}^n a_{\text{An}}^m, \quad (7.7)$$

где произведение $a_{\text{Kt}}^n a_{\text{An}}^m$ является постоянной величиной, так как оно равно произведению двух постоянных: K и $a_{\text{Kt}_n\text{An}_m}$.

Произведение активностей ионов в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с осадком, есть постоянная величина, которая называется произведением растворимости и обозначается ПР.

В достаточно разбавленных растворах межионным взаимодействием можно пренебречь и считать, что активности ионов равны их равновесным концентрациям:

$$\text{ПР} = [\text{Кt}^{m+}]^n [\text{Ан}^{n-}]^m. \quad (7.8)$$

Например, для ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ произведение растворимости равно:

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Выведем уравнение, позволяющее рассчитывать растворимость по числовому значению произведения растворимости. Для этого концентрации катиона и аниона в насыщенном растворе выразим через растворимость s электролита $\text{Кt}_n\text{Ан}_m$:

$$[\text{Кt}^{m+}] = ns; \quad (7.9)$$

$$[\text{Ан}^{n-}] = ms. \quad (7.10)$$

После подстановки выражений (7.9) и (7.10) в уравнение (7.8) получаем

$$\text{ПР} = (ns)^n (ms)^m = n^n m^m s^{n+m}. \quad (7.11)$$

Отсюда

$$s = n + m \sqrt[n^n m^m]{\text{ПР}}. \quad (7.12)$$

Например, для ортофосфата кальция

$$s = 3 + 3 \sqrt[3^2 \cdot 2^2]{\text{ПР}}.$$

В приведенном методе расчета растворимости малорастворимых сильных электролитов не принимаются во внимание гидролиз (см. гл. 8) и комплексообразование (см. гл. 13), в результате которых растворимость может возрастать. Поэтому растворимости, рассчитанные с помощью уравнения (7.12), могут отличаться от растворимостей, определенных экспериментально.

7.5. Термодинамика растворения сильных электролитов

Химическая сущность образования растворов сильных электролитов состоит в разрушении кристаллических ионных решеток и образовании гидратированных ионов, равномерно распределенных в объеме растворителя. Кристаллы сильных электролитов и гидратированные катионы и анионы имеют собственные термодинамические характеристики.

Рассмотрим для примера равновесие, которое устанавливается в насыщенном растворе малорастворимого хлорида серебра. Ниже приведены соответствующие значения ΔG_f° , ΔH_f° и S_{298}° для AgCl и ионов Ag^+ и Cl^- в водном растворе.

Уравнение реакции	$\text{AgCl(к)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$
ΔG_f° , кДж/моль	-109,54 +77,1 -131,29
ΔH_f° , кДж/моль	-126,78 +105,75 -167,07
S_{298}° , Дж/(моль · К)	+96,23 +73,39 +56,74

Из этих данных можно рассчитать термодинамические характеристики растворения 1 моль хлорида серебра в воде:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{растворения}}^\circ &= 77,1 - 131,29 - (-109,54) = 55,35 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H_{\text{растворения}}^\circ &= 105,75 - 167,07 - (-126,78) = 65,46 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta S_{\text{растворения}}^\circ &= 73,39 + 56,74 - (+96,23) = 33,90 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \\ -T\Delta S_{\text{растворения}}^\circ &= 298,15 \cdot 33,90 = -10\,107 \text{ Дж/моль} = \\ &= -10,11 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Используя $\Delta G_{\text{растворения}}^\circ$, можно рассчитать ПР:

$$\lg \text{ПР} = \frac{\Delta G_{\text{растворения}}^\circ}{2,3RT}. \quad (7.13)$$

$$\lg \text{ПР} = \frac{55\,350}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298,15} = 9,71;$$

$$\text{ПР} = 10^{-9,71} = 1,94 \cdot 10^{-10}.$$

Уравнение (7.13) аналогично уравнению (5.15), так как произведение растворимости является константой равновесия для обратимого процесса растворения.

В табл. 7.2 приведены результаты расчета термодинамических характеристик для некоторых сильных электролитов, существенно различающихся своей растворимостью. Анализ этой таблицы позволяет сделать следующие выводы: высокая растворимость (выше 0,1 моль/л) чаще всего обусловлена значительным отрицательным вкладом $-T\Delta S^\circ$, который и определяет или отрицательное, или небольшое положитель-

ное значение. Лишь изредка высокая растворимость сопровождается экзотермическим эффектом растворения. Это относится к солям, образующим кристаллогидраты. Приведенный в табл. 7.2 Na_3PO_4 , $\Delta H^\circ_{\text{растворения}}$ которого составляет $-62,78$ кДж/моль, образует кристаллогидрат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Напротив, низкая растворимость (ниже 0,001 моль/л) связана со значительным эндотермическим эффектом в сочетании с умеренным энтропийным вкладом, знак которого мало влияет на положительную величину ΔG° .

При повышении температуры растворимость всех солей, $\Delta H^\circ_{\text{растворения}}$ которых больше нуля, увеличивается (рис. 7.3) в соответствии с принципом Ле Шателье. Поскольку растворение NaCl — процесс с небольшим эндотермическим эффектом, растворимость NaCl слабо зависит от температуры.

Кривая температурной зависимости растворимости сульфата натрия имеет излом при $32,4^\circ\text{C}$. Это связано с превращением при этой температуре кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в безводный сульфат натрия. Растворение $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — эндотермический процесс (см. табл. 7.2), поэтому с ростом тем-

Таблица 7.2

**Термодинамические характеристики
растворения сильных электролитов при 298 К (25°C)**

Реакция	ΔG° , кДж моль	ΔH° , кДж моль	ΔS° , Дж моль · К	$-\Delta \Delta S^\circ$, кДж моль
$\text{NaCl(к)} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	-8,98	+3,75	+42,72	-12,73
$\text{NaNO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	-7,42	+19,02	+88,72	-26,44
$\text{AgNO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р})$	-0,79	+22,89	+79,46	-23,68
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	-0,99	+5,26	14,33	14,27
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+2,81	+76,54	+247,42	-73,73
$\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 3\text{Na}^+(\text{р}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{р})$	+14,49	-62,78	-259,30	+77,27
$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	+6,81	+20,09	+44,56	-13,28
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+8,16	+12,18	+13,5	-4,02
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+22,45	-2,48	-83,66	+24,93
$\text{BaSO}_4(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{р}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{р})$	+56,94	+25,59	-105,2	+31,35
$\text{AgCl}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{р}) + \text{Cl}^-(\text{р})$	+55,35	+65,46	+33,9	-10,11

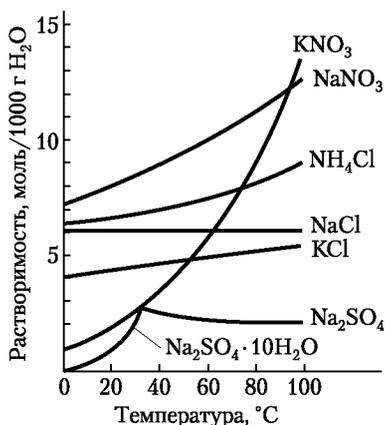


Рис. 7.3. Зависимость растворимости некоторых сильных электролитов от температуры

пературы его растворимость увеличивается до 32,4°C. Растворение же Na₂SO₄ характеризуется небольшой отрицательной энтальпией, поэтому при повышении температуры его растворимость медленно уменьшается.

7.6. Значение сильных электролитов в природе

Сильные электролиты широко распространены в природе. Благодаря способности диссоциировать в водных растворах нацело даже сравнительно небольшое содержание сильного электролита, растворенного в воде, создает заметную концентрацию гидратированных ионов, вследствие чего резко изменяются физические и химические свойства воды, раствор приобретает биологическую и геохимическую активность.

В неживой природе миграция важнейших катионов (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др.) происходит в виде водных растворов сильных электролитов. Минеральный состав морской воды, воды рек и озер, грунтовых вод, почвенных растворов определяется главным образом растворенными в них гидратированными ионами сильных электролитов.

Растения и животные усваивают биологически активные элементы и используют их в своем метаболизме в виде гидратированных ионов, бóльшая часть которых также образуется в результате диссоциации сильных электролитов.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Напишите уравнения диссоциации следующих сильных электролитов, используемых в качестве минеральных удобрений: хлорид калия, нитрат аммония, нитрат кальция, сульфат калия.

2. Вычислите суммарную концентрацию всех ионов в растворе, содержащем 0,1 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, и ионную силу этого раствора.

3. Одной из причин непроизводительного использования фосфорных удобрений является образование чрезвычайно малорастворимых фосфатов железа FePO_4 и алюминия AlPO_4 . Запишите выражения закона действующих масс для процесса растворения этих солей. Вычислите их растворимости, если $\text{PP}(\text{AlPO}_4) = 1,7 \cdot 10^{-19}$, а $\text{PP}(\text{FePO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-26}$. Сравните их с растворимостью фосфата кальция, $\text{PP}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 1,0 \cdot 10^{-25}$.

4. Назовите растворы сильных электролитов, которые существуют в природе.

5. Вычислите молярную концентрацию каждого иона и ионную силу минеральной воды «Нарзан», содержащей (мг/л): HCO_3^- — 2000, SO_4^{2-} — 900, Cl^- — 200, Ca^{2+} — 600, Mg^{2+} — 200, Na^+ — 200, K^+ — 100.

6. В чем различие между слабой и сильной гидратацией?

Глава 8

РАСТВОРЫ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- определения понятий «слабый электролит», «степень диссоциации», «константа диссоциации», «ионное произведение воды», «водородный показатель», «гидроксильный показатель», «гидролиз солей», «степень гидролиза», «константа гидролиза»;
- типы слабых электролитов, типы солей, подвергающихся гидролизу;
- закон разведения Оствальда;

уметь

- записывать уравнения реакций электролитической диссоциации слабых электролитов и уравнения реакций гидролиза солей;
- находить в справочной литературе значения констант диссоциации слабых электролитов и производить с их помощью простейшие расчеты;
- рассчитывать рН и рОН растворов сильных и слабых электролитов;

владеть

- представлениями о способах экспериментального определения рН растворов, о буферных растворах, о значении слабых электролитов в химии, биологии и геохимии.
-

8.1. Диссоциация слабых электролитов

Слабые электролиты — это электролиты, которые в растворе неполностью диссоциируют на ионы.

Свойства растворов слабых электролитов в значительной степени обусловлены существующим в них равновесием между непродиссоциировавшими молекулами и ионами, которые образуются в результате частичной диссоциации молекул.

Реакция диссоциации слабых электролитов описывается законом действующих масс и характеризуется константой и степенью диссоциации.

Константа диссоциации. Типичным слабым электролитом является уксусная кислота CH_3COOH , в водном растворе которой одновременно находятся непродиссоциировавшие молекулы, ацетат-ионы CH_3COO^- и катионы H^+ :



Учитывая, что в растворе уксусной кислоты преобладают непродиссоциировавшие молекулы (т.е. равновесие реакции диссоциации смещено влево), а концентрации ионов невелики, можно пренебречь небольшим отличием коэффициентов активности f_{\pm} от единицы и получить следующее выражение закона действующих масс для реакции диссоциации уксусной кислоты:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (8.1)$$

где K — константа равновесия, которую для реакций диссоциации называют *константой диссоциации* или *константой ионизации*; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ — равновесные концентрации ацетат-ионов, катионов водорода и молекул уксусной кислоты.

Степень диссоциации. Еще одной характеристикой процесса электролитической диссоциации слабого электролита является степень диссоциации, которую обозначают греческой буквой α .

Степень диссоциации — отношение концентрации продиссоциировавших на ионы молекул слабого электролита к их исходной концентрации в растворе:

$$\alpha = \frac{c_{\text{дис}}}{c}, \quad (8.2)$$

где $c_{\text{дис}}$ — концентрация продиссоциировавших молекул; c — исходная концентрация слабого электролита.

В отличие от константы диссоциации степень диссоциации зависит от концентрации слабого электролита. С ростом концентрации она стремится к нулю, а при уменьшении концентрации — к единице.

Закон разведения Оствальда. Этот закон, выведенный немецким физикохимиком В. Оствальдом в 1888 г., устанавливает взаимосвязь между константой и степенью диссоциации:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Для вывода этого закона выразим все равновесные концентрации, входящие в уравнение (8.1), через степень диссоциации и исходную концентрацию.

Из уравнения диссоциации уксусной кислоты очевидно, что концентрации катионов водорода и ацетат-ионов равны концентрации продиссоциировавших молекул:

$$c_{\text{дис}} = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

а из уравнения (8.2) следует, что концентрация продиссоциировавших молекул может быть выражена как произведение степени диссоциации и исходной концентрации:

$$c_{\text{дис}} = \alpha c. \quad (8.3)$$

Следовательно, равновесные концентрации ионов в растворе уксусной кислоты тоже равны этому произведению:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha c. \quad (8.4)$$

Равновесная концентрация непродиссоциировавших молекул уксусной кислоты меньше ее исходной концентрации на величину $c_{\text{дис}}$:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - c_{\text{дис}}. \quad (8.5)$$

Подставляя выражение $c_{\text{дис}}$ из уравнения (8.3), получаем

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - \alpha c = c(1 - \alpha).$$

В уравнении (8.1) заменяем равновесные концентрации на их выражения через степень диссоциации и исходную концентрацию:

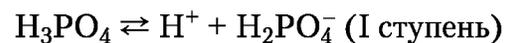
$$K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)}.$$

После сокращения числителя и знаменателя на c получаем *математическое выражение закона разведения Оствальда*:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (8.6)$$

8.2. Типы слабых электролитов

Слабые кислоты. Большая часть неорганических и почти все органические кислоты — слабые электролиты, например азотистая HNO_2 , угольная H_2CO_3 , ортофосфорная H_3PO_4 , ортокремниевая H_4SiO_4 , муравьиная НСООН , щавелевая НООС—СООН . Многие слабые кислоты являются многоосновными, т.е. содержат два или более катионов H^+ , способных отщепляться в водном растворе. Диссоциация таких слабых кислот происходит ступенчато: катионы H^+ отщепляются не все сразу, а последовательно, по одному:



На каждой ступени диссоциации слабой многоосновной кислоты устанавливается равновесие, которое характеризуется своей константой равновесия (константой диссоциации). Например, для ортофосфорной кислоты константы выражаются следующими соотношениями:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ (I ступень);} \quad (8.7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8} \text{ (II ступень);} \quad (8.8)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ (III ступень).} \quad (8.9)$$

Следует отметить, что константа диссоциации ортофосфорной кислоты по первой ступени K_1 описывает процесс диссоциации молекул H_3PO_4 , а константы K_2 и K_3 — реакции диссоциации дигидрофосфат-иона H_2PO_4^- и гидрофосфат-иона HPO_4^{2-} соответственно.

Слабые основания. К ним относятся некоторые неорганические и органические основания, например NH_4OH^1 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CH_3NH_2 . Многокислотные слабые основания, т.е. основания, молекулы которых могут отщеплять два или более гидроксид-ионов OH^- , диссоциируют ступенчато. Каждая из ступеней диссоциации слабых многокислотных оснований характеризуется своей константой диссоциации.

Амфотерные электролиты (амфолиты). Это слабые электролиты, способные проявлять свойства как слабых кислот, так и слабых оснований в зависимости от природы вещества, с которым они вступают в кислотно-основную реакцию. Один и тот же амфолит, взаимодействуя с сильной кислотой, реагирует как слабое основание, а в реакции с сильным основанием ведет себя как слабая кислота. Амфотерными электролитами являются гидроксиды некоторых металлов, например $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, и α -аминокислоты, например глицин $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и аланин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Вода, которая способна как присо-

¹ Молекул NH_4OH не существует. Однако по традиции этой формулой обозначают водный раствор аммиака, проявляющий свойства слабого однокислотного основания.

единять протоны, так и отщеплять их, также относится к амфолитам.

Некоторые средние соли. Подавляющее большинство солей — сильные электролиты. Лишь немногие соли, проявляя свойства слабых электролитов, диссоциируют обратимо и в несколько ступеней. К их числу относятся хлорид цинка $ZnCl_2$, иодид цинка ZnI_2 , хлорид кадмия $CdCl_2$, иодид кадмия CdI_2 , хлорид ртути(II) $HgCl_2$, цианид ртути(II) $Hg(CN)_2$ и тиоцианат железа(III) $Fe(NCS)_3$.

8.3. Термодинамика диссоциации слабых электролитов в растворах

Диссоциация слабых электролитов в водных растворах почти всегда является слабо эндотермической и редко — очень слабо экзотермической реакцией (табл. 8.1): ΔH° этих

Таблица 8.1

Термодинамические характеристики диссоциации слабых электролитов в водных растворах при 298 К (25°С)

Реакция	pK	$\Delta G_{дис}^\circ$ кДж моль	$\Delta H_{дис}^\circ$ кДж моль	$\Delta S_{дис}^\circ$ Дж моль · К	$-T\Delta S_{дис}^\circ$ кДж моль
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	+13,99	+79,87	+55,81	-80,7	+24,06
$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	+4,75	-27,16	+5,40	-73,0	+21,76
$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	+6,35	+36,27	+10,9	-85	+25,37
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	+10,36	+59,12	+15,9	-145	+43,22
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	+2,16	-12,34	-5,52	-60	+17,86
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	+7,20	+41,06	+1,25	-134	+39,81
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	+11,90	+67,92	+11,9	-188	+56,02
$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	+3,18	+18,15	-7,03	-84	+25,18
$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	+1,99	+11,35	-20,55	-107,1	-31,90
$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	+7,03	+40,13	+26,94	-44,3	+13,19
$AlOH^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+} + OH^-$	+9,71	+55,44	+8,71	-156,7	+46,73
$FeOH^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$	+11,51	+65,69	+29,01	-123,1	-36,68
$CdOH^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + OH^-$	+3,72	+21,27	+1,01	-68	+20,26
$HgOH^+ \rightleftharpoons Hg^{2+} + OH^-$	+10,42	+59,45	+25,56	-113,7	+33,89

Примечание. Символ p обозначает $-\lg$.

реакций имеют небольшие положительные или очень малые отрицательные значения. Исключение составляет диссоциация воды, для которой ΔH° составляет +55,8 кДж/моль. Этот тепловой эффект наглядно проявляется в ощутимом нагреве растворов при нейтрализации концентрированных растворов кислот концентрированными растворами оснований, т.е. в процессе, обратном диссоциации воды. Если сравнить вклады в $\Delta G_{\text{дис}}^\circ$ энтальпийного и энтропийного слагаемых, то они оказываются в целом соизмеримыми по абсолютным значениям, причем диссоциация слабых электролитов всегда сопровождается уменьшением энтропии. Это объясняется тем, что в результате диссоциации слабых электролитов образуются гидратированные ионы, гидратные оболочки которых включают в свой состав молекулы воды, которые до этого процесса были свободными, а уменьшение числа частиц в реакции всегда сопровождается падением энтропии.

Константы диссоциации слабых электролитов с ростом температуры, как правило, сначала слабо увеличиваются, а затем, после достижения максимума, слабо уменьшаются (табл. 8.2). Такая температурная зависимость объясняется влиянием двух противоположно направленных воздействий. С одной стороны, диссоциация слабых электролитов — почти всегда слабо эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры должно вызывать небольшое смещение равновесия в сторону усиления диссоциации. С другой стороны, при увеличении температуры снижается диэлектрическая проницаемость воды, разделяющей ионы в растворе, вследствие чего усиливается обратный процесс — соединение ионов. В обла-

Таблица 8.2

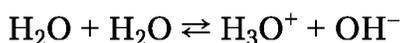
Изменение ионного произведения воды

Температура, °С	$K_W \cdot 10^{14}$	$K_{\text{HCOOH}} \cdot 10^4$	$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^5$
0	0,114	1,638	1,657
10	0,292	1,728	1,729
20	0,681	1,765	1,753
30	1,169	1,768	1,750
40	2,918	1,716	1,703
50	5,471	1,650	1,633
60	9,614	1,551	1,542
100	55,0	—	—

сти более низких температур преобладает влияние первого фактора, при более высоких температурах — влияние второго фактора. Исключение составляет вода, у которой высокий эндотермический эффект диссоциации приводит к существенному усилению диссоциации с увеличением температуры.

8.4. Ионное произведение воды

Вода — слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ . В результате взаимодействия между молекулами в воде всегда присутствуют гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ (точнее, катионы оксония H_3O^+):



Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением



Количественно диссоциация воды описывается *константой диссоциации*

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ (при } 22^\circ\text{C)} \quad (8.10)$$

и *ионным произведением воды*

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}. \quad (8.11)$$

Связь между константой диссоциации и ионным произведением воды можно установить, если рассчитать молярную концентрацию недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$. Поскольку подавляющее большинство молекул воды не диссоциирует, их равновесная концентрация $[H_2O]$ практически равна общей молярной концентрации воды, которую можно рассчитать, воспользовавшись уравнением (6.1):

$$[H_2O] = \frac{m[H_2O]}{M[H_2O]V[H_2O]} \cdot 1000.$$

Учитывая, что масса 1 л, т.е. 1000 мл, воды равна 1000 г, находим

$$[H_2O] = \frac{1000}{18 \cdot 1000} \cdot 1000 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Решив уравнение (8.10) относительно ионного произведения воды

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O]$$

и подставив вычисленное значение $[H_2O]$, получаем

$$[H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- равны:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w};$$
$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При добавлении к воде кислоты концентрация катионов водорода H^+ увеличивается, а концентрация гидроксид-ионов OH^- в соответствии с принципом Ле Шателье убывает. При добавлении к воде щелочи концентрации ионов изменяются в обратном направлении. *Ионное же произведение воды независимо от изменения концентраций ионов остается при неизменной температуре постоянным.* Постоянство ионного произведения воды позволяет вычислять концентрацию OH^- по числовому значению концентрации H^+ , и наоборот.

Диссоциация воды усиливается с повышением температуры. Как очевидно из табл. 8.2, в интервале от 0 до $100^\circ C$ ионное произведение воды увеличивается в 500 раз.

8.5. Водородный показатель

Водородный показатель pH — это отрицательный десятичный логарифм активности катионов водорода в растворе.

$$pH = -\lg a_{H^+}. \quad (8.12)$$

При небольших концентрациях катионов водорода, когда коэффициент активности f мало отличается от единицы и активность практически равна концентрации, это определение равноценно менее точному.

pH — это отрицательный десятичный логарифм концентрации катионов водорода в растворе.

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (8.12a)$$

Отрицательный десятичный логарифм активности (или концентрации, если она достаточно мала) гидроксид-ионов в растворе называют *гидроксильным показателем*:

$$pOH = -\lg a_{OH^-} \text{ или } pOH = -\lg [OH^-]. \quad (8.13)$$

Логарифмируя уравнение (8.11) и умножая логарифмы на -1 , получаем

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14. \quad (8.14)$$

Замена отрицательных логарифмов концентраций на их обозначения в виде рН и рОН дает

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (8.15)$$

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации катионов водорода равны между собой и обе равны 10^{-7} моль/л, поэтому и водородный показатель равен гидроксильному показателю:

$$\text{pH} = \text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

В нейтральных растворах рН равен семи: рН = 7 — нейтральная среда.

В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10^{-7} моль/л.

Для примера вычислим рН миллимолярного (0,001 моль/л) раствора хлороводородной кислоты. Это сильная кислота. В водном растворе она полностью диссоциирует на ионы:



поэтому концентрация катионов водорода в растворе сильной кислоты равна концентрации этой кислоты:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HCl}); \quad [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем рН:

$$\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3.$$

В кислых растворах рН меньше семи: рН < 7 — кислая среда.

В щелочных растворах концентрация гидроксид-ионов превышает концентрацию катионов водорода, т.е. она больше 10^{-7} моль/л.

Для примера найдем рН миллимолярного (0,001 моль/л) раствора гидроксида калия. Это сильное основание. В водном растворе оно полностью диссоциирует на ионы:



поэтому концентрация гидроксид-ионов в растворе сильного основания равна концентрации этого основания:

$$[\text{OH}^-] = c(\text{KOH}); \quad [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем рОН:

$$pOH = -\lg 10^{-3} = 3.$$

Так как сумма рН и рОН равна 14 [см. уравнение (8.15)], то рН можно найти как разность:

$$pH = 14 - pOH; \quad pH = 14 - 3 = 11.$$

В щелочных растворах рН больше семи: $pH > 7$ – щелочная среда.

Следует обратить внимание, что в обоих примерах расчета рН не учитывалось отличие концентрации от активности. Это допустимо, потому что для достаточно разбавленных, а именно такими и являются миллимолярные растворы хлороводородной кислоты и гидроксида калия, коэффициенты активности мало отличаются от единицы. Приведенные в параграфе 7.2 числовые значения $f(HCl) = f(KOH) = 0,965$. При более высоких концентрациях сильных электролитов точный расчет рН невозможен без учета коэффициентов активности. Если известны значения концентрации катионов водорода и коэффициента активности, то водородный показатель можно рассчитать, пользуясь следующим уравнением:

$$pH = -\lg\{f[H^+]\}. \quad (8.16)$$

Пределы изменения рН водных растворов определяются растворимостью кислот и щелочей в воде и коэффициентами активности в концентрированных растворах кислот и щелочей.

Нижний предел рН лежит около значения для 10 М раствора HCl, имеющего коэффициент активности 25,2 (см. параграф 7.2). Для этого раствора $pH = -\lg(25,2 \cdot 10) = -2,40$.

Верхний предел рН близок к его значению для 10 М раствора KOH, коэффициент активности которого равен 15,8. Отсюда гидроксильный показатель $pOH = -\lg(15,8 \cdot 10) = -2,20$, а водородный показатель $pH = 14 - (-2,20) = 16,20$.

Диапазоны изменения активности катионов H^+ и рН для растворов с различной реакцией среды представлены ниже.

Среда	Кислая	Нейтральная	Щелочная
a_{H^+} , моль/л	от $10^{2,4}$ до 10^{-7}	10^{-7}	от 10^{-7} до $10^{-16,2}$
рН	от -2,4 до 7	7	от 7 до 16,2

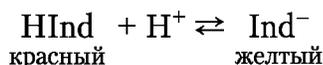
Для точного измерения рН используют специальные приборы – рН-метры, датчиками в которых служат стеклянные электроды.

Для приблизительного определения рН служат кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы — это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от рН раствора.

Широкое распространение получили индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты или основания, ионная и молекулярная формы которых сообщают раствору различную окраску. Например, молекулы индикатора *метилового оранжевого* окрашивают раствор в красный цвет, а его анион — в желтый.

Диссоциация кислотно-основных индикаторов, которые являются слабыми электролитами, подчиняется закону действующих масс. Например, индикатор метиловый оранжевый является слабой кислотой, в его растворе устанавливается равновесие между молекулами HInd и анионами Ind⁻.



Эта обратимая реакция характеризуется константой диссоциации индикатора

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{Ind}][\text{H}^+]}{[\text{HInd}]} \quad (8.17)$$

Уравнение (8.17) легко преобразовать в форму

$$\frac{[\text{Ind}]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]}, \quad (8.18)$$

которая показывает, что отношение концентраций различно окрашенных форм [Ind⁻] и [HInd] зависит от концентрации [H⁺] и природы индикатора, которая проявляется через константу диссоциации индикатора K_{HInd} .

Содержание индикатора в растворе ничтожно по сравнению с содержанием основных компонентов раствора, поэтому его диссоциация не сказывается на рН раствора. Наоборот, равновесие диссоциации индикатора смещается в зависимости от рН анализируемого раствора. Если индикатор вводится в раствор, в котором $[\text{H}^+] = K_{\text{HInd}}$, то концентрации различно окрашенных ионной [Ind⁻] и молекулярной [HInd] форм индикатора становятся равными, и раствор приобретает цвет, промежуточный между цветами, характерными для анионной и молекулярной форм (для метилового оранжевого это оранжевый цвет, средний между красным и желтым). Если концентрация H⁺ намного больше, чем K_{HInd} , то окраска раствора будет определяться мо-

лекулярной формой индикатора, так как $[\text{HInd}] \gg [\text{Ind}^-]$. Наоборот, если $K_{\text{HInd}} \gg [\text{H}^+]$, то окраска раствора определяется ионной формой индикатора, так как $[\text{Ind}^-] \gg [\text{HInd}]$.

После логарифмирования уравнения (8.18) получаем уравнение

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}]}{[\text{HInd}]}, \quad (8.19)$$

позволяющее определить, при каком pH происходит изменение окраски индикатора, если известна его константа диссоциации.

8.6. Буферные растворы

Буферные растворы — растворы, поддерживающие определенную концентрацию катионов водорода (pH) при разбавлении и незначительно изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Буферные растворы содержат либо слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием, либо слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой. Буферными свойствами обладают также растворы, содержащие смеси солей слабых многоосновных кислот. Составы некоторых буферных растворов приведены в табл. 8.3.

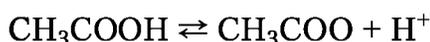
Таблица 8.3

Буферные растворы

Буферный раствор	Слабый электролит	Соль слабого электролита
Ацетатный	Уксусная кислота CH_3COOH	Ацетат натрия CH_3COONa
Формиатный	Муравьиная кислота HCOOH	Формиат натрия HCOONa
Аммиачный	Гидроксид аммония NH_4OH	Хлорид аммония NH_4Cl

Действие буферных растворов можно объяснить, используя закон действующих масс. Рассмотрим в качестве примера буферное действие ацетатного буферного раствора, содержащего уксусную кислоту и ее соль — ацетат натрия. Уксусная кислота и ацетат натрия диссоциируют с образованием ацетат-ионов CH_3COO^- .

Уксусная кислота — слабый электролит. Ее диссоциация, описываемая уравнением



подчиняется закону действующих масс:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (8.20)$$

Ацетат натрия — сильный электролит — в растворе диссоциирует

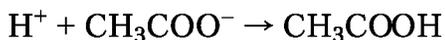


Под влиянием избытка ацетат-ионов CH_3COO^- равновесие диссоциации слабого электролита — уксусной кислоты — смещается влево, ее диссоциация подавляется. Вследствие незначительной диссоциации уксусной кислоты в буферном растворе ее равновесная концентрация мало отличается от общей концентрации кислоты $c_{\text{кисл}}$, а равновесная концентрация CH_3COO^- мало отличается от концентрации соли $c_{\text{соли}}$. Заменяв в уравнении (8.20) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ на $c_{\text{кисл}}$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ на $c_{\text{соли}}$, получаем

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}} \quad (8.21)$$

Так как $K_{\text{кисл}}$ — постоянная величина, то концентрация катионов H^+ зависит только от соотношения концентраций слабой кислоты и ее соли. При разбавлении или концентрировании раствора меняются абсолютные значения концентраций, а их отношение остается неизменным, поэтому при разбавлении и концентрировании концентрация H^+ и рН в буферном растворе не изменяются.

При добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества сильной кислоты существенного изменения концентрации H^+ не происходит потому, что подавляющее большинство катионов H^+ , поставляемых в раствор сильной кислотой, связывается ацетат-ионами CH_3COO^- в молекулы уксусной кислоты:



При добавлении к ацетатному буферному раствору небольшого количества щелочи образующиеся при ее диссоциации гидроксид-ионы взаимодействуют с катионами H^+ . Однако и в этом случае заметного изменения концентрации последних в буферном растворе не происходит, так как их убыль возмещается диссоциацией новых молекул уксусной кислоты.

Аналогично действие любого буферного раствора, содержащего слабую кислоту и ее соль, а также буферных растворов на основе солей слабых многоосновных кислот.

Добавление больших количеств сильной кислоты или щелочи приводит к потере буферных свойств раствора. Количество вещества эквивалента сильной кислоты или щелочи

(моль), необходимое для смещения рН 1 л буферного раствора на одну единицу, называется *буферной емкостью*. Буферная емкость раствора тем выше, чем больше концентрации компонентов и чем меньше эти концентрации различаются между собой. Буферное действие практически прекращается, когда один из компонентов раствора израсходован примерно на 90%. Разбавление раствора до определенных пределов не влияет заметно на изменение рН, но сильно влияет на буферную емкость.

В табл. 8.4 приведены формулы для расчета концентрации катионов водорода или гидроксид-ионов, а также рН или рОН буферных растворов.

Таблица 8.4

Формулы для расчета характеристик буферных растворов

Тип буферного раствора	$[H^+]$ или $[OH^-]$	рН или рОН
Слабая кислота и ее соль	$[H^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$	$\text{рН} = \text{р}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$
Слабое основание и его соль	$[OH^-] = K_{\text{осп}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$	$\text{рОН} = \text{р}K_{\text{осп}} - \lg \frac{C_{\text{осп}}}{C_{\text{соли}}}$

8.7. Гидролиз солей

Гидролиз соли — это взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабой кислоты или слабого основания.

Типы гидролиза. Можно выделить три типа гидролиза:

- *гидролиз по аниону* происходит в растворах солей, состоящих из анионов слабых кислот и катионов сильных оснований.

Например, цианид калия KCN — соль, образованная слабой циановодородной кислотой HCN и сильным основанием KOH, испытывает гидролиз по аниону CN^- ;

- *гидролиз по катиону* происходит в растворах солей, состоящих из катионов слабых оснований и анионов сильных кислот.

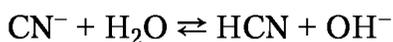
Например, хлорид алюминия $AlCl_3$ — соль, образованная катионом слабого основания $Al(OH)_3$ и анионами сильной кислоты HCl, подвергается гидролизу по катиону Al^{3+} ;

- *гидролиз по катиону и аниону* одновременно характерен для солей, которые образованы из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот.

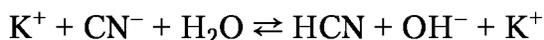
Например, ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, который является солью слабой уксусной кислоты CH_3COOH и слабого основания — гидроксида аммония NH_4OH , подвергается гидролизу и по аниону CH_3COO^- , и по катиону NH_4^+ .

Составление уравнений реакций. Уравнения реакций гидролиза можно составить в трех формах: сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной.

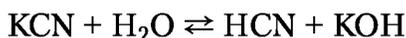
Сокращенная ионная форма наиболее наглядна. Она показывает, какой ион (катион или анион) взаимодействует с водой, какой слабый электролит образуется и какова реакция среды. Например, гидролиз цианида калия заключается во взаимодействии цианид-иона CN^- с молекулой воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабой циановодородной кислоты и гидроксид-ионы OH^- , сообщающие раствору щелочную реакцию:



Полная ионная форма отличается от сокращенной ионной наличием в левой и правой частях уравнения химических формул ионов, не претерпевающих в результате гидролиза никаких изменений (в случае гидролиза KCN — это катионы калия). Их называют противоионами или ионами-наблюдателями:



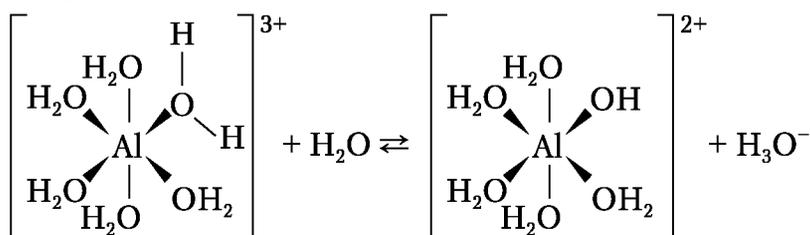
Молекулярную форму легко получить из полной ионной формы, соединяя ионы в молекулы с учетом знаков заряда:



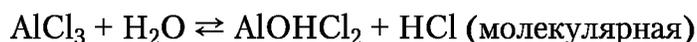
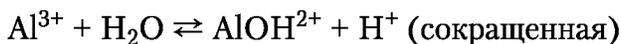
Гидролиз солей с многозарядными ионами. Если соль образована многозарядным анионом слабой кислоты (например, CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-}) или многозарядным катионом слабого основания (например, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}), то гидролиз протекает в несколько стадий (ступенчато).

Для примера рассмотрим ступенчатый гидролиз AlCl_3 . Между малым по размеру, но имеющим большой заряд катионом Al^{3+} , и молекулами воды происходит интенсивное ион-дипольное взаимодействие, в результате которого молекулы воды не только образуют прочную гидратную оболочку, но и существенно деформируются. Вследствие деформации молекул воды уменьшается их прочность и возрастает способность к диссоциации на ионы OH^- и H^+ . Образующиеся при этом гидроксид-ионы OH^- удерживаются зарядом катиона и оста-

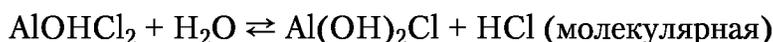
ются в гидратной оболочке, а катионы H^+ могут уходить в объем раствора:



Упрощенно первую стадию гидролиза $AlCl_3$ можно изобразить уравнениями в сокращенной и полной ионной формах, а также в молекулярной форме:



Диссоциацию второй молекулы воды, входящей в состав гидратной оболочки катиона Al^{3+} , т.е. вторую стадию гидролиза $AlCl_3$, можно упрощенно изобразить в сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной формах:



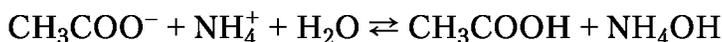
Третья ступень гидролиза $AlCl_3$ описывается уравнениями:



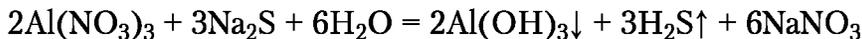
Какая же стадия гидролиза преобладает? В соответствии с принципом Ле Шателье по мере накопления в растворе катионов H^+ диссоциация молекул воды вследствие взаимодействия с катионом Al^{3+} подавляется. Как правило, гидролиз по второй и последующим ступеням происходит в значительно меньшей степени, чем гидролиз по первой ступени. Усилить гидролиз, т.е. сместить равновесие рассматриваемых выше обратимых реакций вправо, можно, удаляя из раствора ионы, определяющие реакцию среды (для гидролиза KCN — это гидроксид-ионы OH^- , для гидролиза $AlCl_3$ — это катионы H^+). Так, если в раствор $AlCl_3$ добавить щелочь, которая нейтрализует катионы H^+ , можно добиться полного

превращения AlCl_3 в $\text{Al}(\text{OH})_3$. Следует отметить, что равновесия в растворах солей алюминия и состав частиц, присутствующих в этих растворах, являются более сложными, чем в приведенных выше уравнениях.

Уравнения реакций гидролиза и по катиону, и по аниону одновременно записываются аналогично рассмотренным реакциям, в которых гидролиз происходит с участием только одного из ионов. Например, уравнение реакции гидролиза ацетата аммония в ионной форме выглядит так:



Необратимый гидролиз. Реакции гидролиза, как правило, обратимы (обратные гидролизу реакции — это реакции нейтрализации слабых кислот и слабых оснований). *Необратимо гидролизуются только те соли, продукты гидролиза которых уходят из раствора в виде нерастворимых или газообразных соединений.* Необратимо гидролизующиеся соли невозможно получить в результате реакций обмена в водных растворах. Например, вместо ожидаемого сульфида алюминия Al_2S_3 при смешении растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S образуется осадок гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделяется газообразный сероводород:



Константа гидролиза. Как и прочие обратимые реакции, обратимые реакции гидролиза подчиняются закону действующих масс и характеризуются константами равновесия. Например, константу равновесия для реакции гидролиза цианида калия записывают так:

$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (8.22)$$

В выражение этой и любой другой константы равновесия, характеризующей реакцию гидролиза, входит равновесная концентрация воды. В достаточно разбавленных растворах эту величину можно считать постоянной. Если умножить левую и правую части уравнения (8.22) на $[\text{H}_2\text{O}]$, то в левой части уравнения окажутся две постоянные K и $[\text{H}_2\text{O}]$. Произведение двух постоянных (константы равновесия гидролиза и концентрации воды) называется *константой гидролиза*:

$$K_{\text{гидр}} = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (8.23)$$

Если в уравнении (8.23) числитель и знаменатель дроби умножить на одну и ту же величину $[H^+]$

$$K = \frac{[HCN]}{[CN^-][H^+]}[OH^-][H^+], \quad (8.24)$$

то в числителе можно выделить ионное произведение воды:

$$K_w = [OH^-][H^+].$$

Отношение трех оставшихся концентраций равно величине, обратной константе диссоциации слабой кислоты HCN:

$$\frac{1}{K_{HCN}} = \frac{[HCN]}{[CN^-][H^+]}. \quad (8.25)$$

Таким образом, константу гидролиза можно записать как отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты:

$$K_{гидр} = K_w / K_{HCN}. \quad (8.26)$$

В более общем виде это соотношение можно записать так:

$$K_{гидр} = K_w / K_{кисл}, \quad (8.27)$$

где $K_{кисл}$ — константа диссоциации соответствующей слабой кислоты. Оно справедливо для всех солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями.

Нетрудно вывести аналогичные соотношения и для гидролизующихся солей других типов. Для солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами,

$$K_{гидр} = K_w / K_{осн}, \quad (8.28)$$

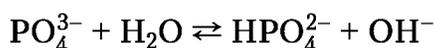
где $K_{осн}$ — константа диссоциации соответствующего слабого основания.

Для солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами,

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_{кисл}K_{осн}}. \quad (8.29)$$

Если реакция гидролиза идет в несколько ступеней, то каждая из ступеней характеризуется своей константой гидролиза. *При расчете константы гидролиза для данной ступени нужно использовать константу диссоциации того слабого электролита, который на этой ступени образуется.*

Так, на первой ступени гидролиза ортофосфата натрия Na_3PO_4



образуется гидрофосфат-ион. Константа диссоциации HPO_4^{2-} — это константа диссоциации ортофосфорной кислоты по третьей ступени K_3 (см. параграф 8.2).

Степень гидролиза. Наряду с константой $K_{\text{гидр}}$ реакции гидролиза характеризуются другой величиной — степенью гидролиза h .

Степень гидролиза — это отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу, к общей концентрации соли в растворе.

$$h = \frac{c_{\text{гидр}}}{c_{\text{соли}}}, \quad (8.30)$$

где $c_{\text{гидр}}$ — концентрация соли, подвергшейся гидролизу; $c_{\text{соли}}$ — общая концентрация соли в растворе.

Константа и степень гидролиза связаны соотношением:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2 c_{\text{соли}}}{1 - h}.$$

Чтобы вывести это уравнение, рассмотрим уравнение гидролиза нитрита натрия NaNO_2 :



Константа гидролиза для этой соли равна

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}. \quad (8.31)$$

Выразим входящие в уравнение (8.31) концентрации частиц через степень гидролиза и общую концентрацию соли. Из уравнения очевидно, что в результате взаимодействия одного нитрит-иона NO_2^- с молекулой воды образуется одна молекула слабой кислоты и один гидроксид-ион, поэтому концентрация гидролизованной соли равна, с одной стороны, концентрации образовавшейся слабой азотистой кислоты, а с другой стороны — концентрации гидроксид-ионов:

$$c_{\text{гидр}} = [\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-].$$

Из определения степени гидролиза следует, что

$$c_{\text{гидр}} = h c_{\text{соли}}. \quad (8.32)$$

Следовательно, $[\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-] = h c_{\text{соли}}$. Равновесная концентрация нитрит-ионов $[\text{NO}_2^-]$ равна общей концентрации соли за вычетом концентрации соли, подвергшейся гидролизу:

$$[\text{NO}_2^-] = c_{\text{соли}} - c_{\text{гидр}} = c_{\text{соли}} - h c_{\text{соли}} = c_{\text{соли}} (1 - h).$$

Подставляем полученные выражения концентраций в уравнение (8.31):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2 c_{\text{соли}} h c_{\text{соли}}}{c_{\text{соли}} (1 - h)}.$$

После сокращения числителя и знаменателя на $c_{\text{соли}}$ получаем зависимость, связывающую константу и степень гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2 c_{\text{соли}}}{1 - h}. \quad (8.33)$$

Если степень гидролиза существенно меньше единицы, то можно считать, что знаменатель этой дроби $1 - h \approx 1$, и тогда

$$K_{\text{гидр}} = h^2 c. \quad (8.34)$$

Решаем это уравнение относительно h :

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{соли}}}}. \quad (8.35)$$

Заменяем в этом выражении $K_{\text{гидр}}$ на равное ей отношение $K_W/K_{\text{кисл}}$ в соответствии с уравнением (8.27) и получаем

$$h = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл}} c_{\text{соли}}}}. \quad (8.36)$$

Анализируя полученное выражение, можно отметить следующие общие закономерности гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований:

- степень гидролиза уменьшается при увеличении концентрации раствора соли;
- степень гидролиза зависит от силы кислоты (чем меньше $K_{\text{кисл}}$, т.е. чем слабее кислота, тем в большей степени гидролизуется ее соль);
- степень гидролиза зависит от температуры, так как в числителе подкоренного выражения (8.36) стоит ионное произведение воды K_W , сильно зависящее от температуры, а константы диссоциации слабых кислот зависят от температуры в меньшей степени, чем K_W (см. табл. 8.2).

Расчет pH растворов гидролизующихся солей. В результате гидролиза водородный показатель растворов солей может отличаться от семи. Например, раствор соли, образованный слабой кислотой и сильным основанием, имеет щелочную реакцию, т.е. для него pH больше 7. Выведем уравнение, поз-

воляющее вычислять рН растворов солей этого типа. Для этого вновь обратимся к гидролизу цианида калия. В числителе уравнения (8.23) для расчета константы гидролиза этой соли находится произведение равновесных концентраций слабой кислоты и гидроксид-ионов, а в знаменателе — равновесная концентрация цианид-ионов. Из уравнения реакции гидролиза этой соли очевидно, что концентрации слабой кислоты и гидроксид-ионов, образующихся в результате гидролиза, равны между собой. Поэтому концентрацию $[\text{HCN}]$ можно заменить на равную ей $[\text{OH}^-]$. Тогда в числителе дроби появится $[\text{OH}^-]^2$. Находящаяся в знаменателе дроби равновесная концентрация цианид-ионов равна разности общей концентрации соли $c_{\text{соли}}$ и концентрации гидролизованной соли:

$$[\text{CN}^-] = c_{\text{соли}} - c_{\text{гидр}}.$$

Так как $c_{\text{гидр}}$, как правило, невелика, ею можно пренебречь и считать, что $[\text{CN}^-] \approx c_{\text{соли}}$. Заменив в уравнении (8.23) $[\text{CN}^-]$ на $c_{\text{соли}}$, получаем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{соли}}}.$$

Уравнение (8.27) позволяет вычислить константу гидролиза для солей рассматриваемого типа как отношение ионного произведения воды и константы диссоциации слабой кислоты:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{кисл}}}.$$

Так как левые части двух последних уравнений равны, равны и их правые части:

$$\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{соли}}}, \quad (8.37)$$

отсюда концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} c_{\text{соли}}}{K_{\text{кисл}}}}, \quad (8.38)$$

а гидроксильный показатель

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{w}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}}. \quad (8.39)$$

Вычисляем значение первого члена этого уравнения:

$$-\frac{1}{2} \lg K_{\text{w}} = -\frac{1}{2} \lg 10^{-14} = 7 \quad (8.40)$$

и подставляем его в уравнение:

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} \quad (8.41)$$

Так как $pH + pOH = 14$, то

$$pH = 14 - pOH = 14 - \left[7 - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} \right]. \quad (8.42)$$

Итак, pH раствора соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, можно рассчитать, пользуясь уравнением

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}} \quad (8.43)$$

Уравнения для расчета степени гидролиза и pH гидролизующихся солей двух других типов приведены в табл. 8.5.

Таблица 8.5

Уравнения для расчета констант, степеней гидролиза и pH растворов гидролизующихся солей

Тип соли	Константа гидролиза $K_{\text{гидр}}$	Степень гидролиза h	pH раствора
Соль слабой кислоты и сильного основания	$\frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}$	$\sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} c_{\text{соли}}}}$	$7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
Соль сильной кислоты и слабого основания	$\frac{K_w}{K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн}} c_{\text{соли}}}}$	$7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
Соль слабого основания и слабой кислоты	$\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}$	$\sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}}$	$7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}}$

Приведенные в табл. 8.5 соотношения справедливы при условии, что степень гидролиза намного меньше единицы, т.е. концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации соли, равны общей концентрации соли, а концентрация соли, подвергшейся гидролизу, пренебрежимо мала. Однако гидролиз многих солей, в особенности солей слабых кислот и слабых оснований, проходит достаточно глубоко. Степени гидролиза таких солей становятся близкими к единице. В таких случаях вычисление степени гидролиза следует проводить по формуле

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{соли}}}} : \left[1 + \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{соли}}}} \right]. \quad (8.44)$$

Термодинамика реакций гидролиза. При гидролизе солей типа KCN и AlCl₃ константы гидролиза выражаются соответственно уравнениями (8.27) и (8.28). После логарифмирования этих уравнений и перехода к ΔG при помощи уравнения (5.15) получаем, что энергии Гиббса для реакций гидролиза солей можно вычислить следующим образом:

- гидролиз по аниону

$$\Delta G_{\text{гидр}} = \Delta G_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{дис}}(\text{кислоты}); \quad (8.45)$$

- гидролиз по катиону

$$\Delta G_{\text{гидр}} = \Delta G_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{\text{дис}}(\text{основания}). \quad (8.46)$$

Уравнения (8.45) и (8.46) означают, что энтальпийный и энтропийный вклады в ΔG_{гидр} также являются разностями величин ΔH_{дис} и -TΔS_{дис} реакций диссоциации воды и слабого электролита. Из табл. 8.1 очевидно, что диссоциация воды имеет гораздо большую по абсолютному значению положительную величину ΔH_{дис}(H₂O), чем другие слабые электролиты. Именно поэтому для многих реакций гидролиза ΔH_{гидр} положительна и преобладает над вкладом -TΔS_{гидр} (табл. 8.6). С ростом температуры увеличиваются числовые значения K_{гидр} и h большинства солей типа KCN и AlCl₃.

Таблица 8.6

Термодинамические характеристики реакций гидролиза при 298 К (25°С)

Реакция	$\frac{\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}}{\text{кДж}} \cdot \frac{1}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}}{\text{кДж}} \cdot \frac{1}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}}{\text{Дж}} \cdot \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{-T\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}}{\text{кДж}} \cdot \frac{1}{\text{моль}}$
Гидролиз по аниону				
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^{-} + \text{OH}^{-}$	+38,81	+51,56	+52,85	-15,75
$\text{H}_2\text{PO}_4^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^{-}$	+67,53	+61,33	-20,80	+6,20
$\text{HCO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^{-}$	+43,60	+44,90	+4,40	-1,31
$\text{F}^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^{-}$	+61,72	+62,84	-3,76	-1,12
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^{-} + \text{OH}^{-}$	+3,37	-3,84	-24,9	+7,41
Гидролиз по катиону				
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^{+}$	+24,43	+47,1	+76,0	-22,67
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^{+}$	+14,18	+26,8	+42,0	-12,62
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^{+} + \text{H}^{+}$	+58,6	+54,8	-12,8	+3,80
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgOH}^{+} + \text{H}^{+}$	-20,42	+30,25	+33,0	-9,83

8.8. Значение растворов слабых электролитов в химии, биологии, геохимии

Среди неорганических кислот и оснований слабых электролитов намного больше, чем сильных. Почти все органические кислоты и основания также относятся к слабым электролитам. Особенно разнообразны по строению и свойствам слабые электролиты, входящие в состав клетки или являющиеся субстратами и продуктами жизнедеятельности растений и животных. Особую роль в живой природе играют аминокислоты, представляющие собой амфотерные электролиты.

Самый распространенный в природе слабый электролит — вода. Без нее не может проходить огромное число геохимических и агрохимических процессов и невозможно осуществление биохимических циклов и само существование клетки.

Значение слабых электролитов в геохимии, почвообразовании и жизнедеятельности клетки связано с важнейшими реакциями слабых электролитов: их способностью диссоциировать, участвовать в реакциях гидролиза, образовывать буферные растворы и системы.

В природе буферные растворы обеспечивают химическую устойчивость и нормальную работу ферментативных систем, так как многие ферменты могут функционировать только в определенных, достаточно узких диапазонах рН. Примеры некоторых природных буферных систем приведены в табл. 8.7.

Почвы благодаря содержащимся в них слабым электролитам обладают различной буферной емкостью. Почвенные буферные системы создают благоприятные условия для развития растений, большинство из которых не переносит больших колебаний рН и может вегетировать только на почвах, имеющих необходимые для них кислотно-основные характеристики. При рН меньше 3 и больше 9 протоплазма клеток в корнях листостебельных растений сильно повреждается. Для почвенных микроорганизмов благоприятные диапазоны

Таблица 8.7

Природные буферные системы

Буферная система	рН	Буферная система	рН
Кровь человека	7,35–7,45	Молоко	6,6–6,9
Слюна	6,35–6,85	Морская вода	8,0
Слезы	7,4	Томатный сок	4,3

pH в ряде случаев уже, чем для растений. При повышении кислотности почвы жизнедеятельность бактерий угнетается, поэтому в кислых почвах нарушается микробное разложение органических веществ, гниение замедляется и происходит накопление аммония вместо нитратов.

Буферная емкость почвы определяет и ее экологическую устойчивость: несмотря на неблагоприятное действие кислотных дождей, почвы в определенных пределах могут сохранять постоянную концентрацию катионов H^+ .

В природе и промышленности гидролизу подвергаются не только соли, но и многие другие вещества.

Гидролиз — это реакция обменного разложения между молекулами растворенного вещества и воды.

Без гидролитического расщепления белков, жиров и углеводов живые организмы не могли бы усваивать продукты питания. Энергетика живой клетки основана на гидролизе аденозинтрифосфата с образованием аденозиндифосфата. Реакции гидролиза — составные части цикла Кребса, занимающего центральное место в процессах обмена веществ в живых организмах.

В неживой природе гидролиз — один из важнейших процессов, в результате которых происходит разрушение одних горных пород и образование других, в том числе почвообразующих.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Составьте уравнения реакций диссоциации следующих слабых кислот: ортомышьяковой H_3AsO_4 , сернистой H_2SO_3 , сероводородной H_2S . Напишите для каждой ступени диссоциации уравнение закона действующих масс.

2. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе хлорной кислоты, содержащем $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $HClO_4$ при 298,15 К. Изменится ли эта концентрация при нагревании раствора до 373,15 К?

3. Вычислите pH 3,6%-ного раствора HCl с учетом и без учета коэффициентов активности (см. параграф 7.2). Плотность раствора 1,016 г/мл.

4. Почему не изменяется pH аммиачного буферного раствора при добавлении к нему небольших количеств: а) кислоты; б) щелочи?

5. Составьте уравнения реакций гидролиза следующих солей: нитрата железа(III) $Fe(NO_3)_3$, карбоната калия K_2CO_3 , гидросульфид натрия $NaHS$. Используя табл. 8.1, вычислите константы гидролиза этих солей.

Глава 9

СТРОЕНИЕ АТОМА

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- квантовые числа, их числовые значения и связь с энергией и конфигурацией электронных орбиталей атомов;
- принципы заполнения электронных орбиталей атома в основном состоянии: принцип минимума энергии, принцип Паули, правило Хунда;
- электронные емкости орбиталей, энергетических подуровней и уровней атома;

уметь

- записывать электронные и электронно-структурные формулы атомов;

владеть

- представлениями об основных принципах квантовой теории строения вещества: корпускулярно-волновом дуализме частиц микромира, принципе неопределенности, уравнении Шрёдингера, волновой функции, атомной орбитали.
-

9.1. Электроны и атомное ядро

Как известно, атомы состоят из ядра и электронов, а ядро — из нуклонов (протонов и нейтронов). *Электроны, протоны и нейтроны*, а также состоящие из них атомные ядра, атомы и молекулы имеют чрезвычайно малые массы и геометрические размеры и поэтому обладают специфическими свойствами, отличающими их от объектов привычного нам мира вещей — макромира, и образуют свой мир — микромир. Сравнительные характеристики объектов микромира и одного из предметов макромира — пули — приведены в табл. 9.1. Большие отличия масс и геометрических размеров частиц микромира от масс и геометрических размеров предметов макромира приводят к тому, что в микромире перестают действовать некоторые законы классической механики. И напротив, в мик-

Сравнение характеристик объектов микро- и макромира

Частица	Заряд в единицах заряда электрона	Масса, а. е. м.*	Радиус, нм**
Электрон	1	1/1837	0
Протон	+1	1	$6 \cdot 10^{-3}$
Нейтрон	0	1	$6 \cdot 10^{-3}$
Ядра	От +1 до 118	От 1 до 294	От $6 \cdot 10^{-3}$ до $30 \cdot 10^{-3}$
Атом Н	0	1	52,9
Атомы	0	От 1 до 294	От 52,9 до 240
Ионы	От -4 до +4	От 1 до 294	От 15 до 240
Пуля	0	$2,7 \cdot 10^{24}$	10^{10}

* а. е. м. — атомная единица массы, равная 1/12 массы изотопа углерода ^{12}C (1 а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг).

** 1 пм = 10^{-12} м.

ромире проявляются те действия законов квантовой механики, которые не ощущаются в повседневной жизни.

9.2. Квантово-механические принципы строения вещества

Квантовая механика. Это наука о строении и свойствах микрочастиц и их систем (элементарных частиц, ядер, атомов и молекул), об их превращениях и связанных с ними явлениях. Квантовая механика дает исчерпывающее принципиальное объяснение атомных и молекулярных явлений.

Специфика квантовой механики как науки сводится к тому, что в ней используют:

- понятия, некоторые из которых не имеют аналогий в макромире;
- более общие законы, частными случаями которых являются законы классической механики макромира;
- сложный математический аппарат.

Корпускулярно-волновой дуализм. Для объяснения этой теории необходимо вспомнить классические определения понятий «частица» и «волна».

Частица (корпускула) — это сосредоточение вещества в малой части пространства. Движение частицы характеризуется траекторией (координатами) и скоростью в каждый момент времени.

Волна — это процесс, занимающий значительный объем трехмерного пространства и развивающийся во времени, ча-

ще всего как периодический процесс. Характеристиками волны являются ее длина, частота, скорость движения, амплитуда и знак амплитуды.

Л. де Бройль в 1924 г. предположил, что все тела в природе обладают одновременно и волновыми, и корпускулярными свойствами. **Уравнение де Бройля** отражает этот дуализм (двойственность):

$$\lambda = h/(mv), \quad (9.1)$$

где λ — длина волны; h — постоянная Планка; m — масса частицы; v — скорость частицы.

Это уравнение объединяет характеристику волнового процесса (длину волны) и характеристику корпускулярного движения (импульс mv).

В макромире корпускулярно-волновой дуализм незаметен — движение тел описывается как движение частиц. Причина этого в том, что постоянная Планка очень мала ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), поэтому длины волн оказываются соизмеримыми с размерами частиц только в микромире. Например, электрон атома водорода движется с такой скоростью, что его длина волны равна 332 пм, а радиус атома водорода равен 52,9 пм, поэтому электрон в атоме водорода проявляет волновые свойства. Напротив, пуля массой 9 г, вылетающая из ствола со скоростью 1000 м/с, обладает $\lambda = 3,3 \cdot 10^{-6}$ пм, при размере около 1 см (10^{10} пм). В размере пули уместится около 10^{16} длин волн. Иначе говоря, волны всегда будут оставаться внутри пули, они никак не будут проявляться, и пуля будет двигаться как частица.

Корпускулярно-волновой дуализм был подтвержден экспериментально интерференцией и дифракцией электронов, протонов, нейтронов, атомов, а также корпускулярным поведением фотонов.

Принцип неопределенности. В классической физике предполагается, что координату x и скорость v частицы можно определить с любой точностью, т.е. погрешности их определения Δx и Δv могут быть сколь угодно малы. В. Гейзенберг (1927) установил, что для частиц микромира это неверно. Координата и скорость всегда имеют погрешности определения, которые связаны *соотношением Гейзенберга*:

$$\Delta x \Delta v_x m \geq h/2\pi, \quad (9.2)$$

где Δx — погрешность определения координаты x ; Δv_x — погрешность определения составляющей скорости вдоль оси x ; m — масса частицы; h — постоянная Планка.

Из соотношения (9.2) следует, что координата и скорость для микрочастиц обладают некоторыми неопределенностями, они как бы размыты.

Принцип неопределенности означает, что движение микрочастиц нельзя характеризовать траекторией как точной линией. Движение электрона в атоме нельзя рассматривать как движение точечного заряда по строго определенной замкнутой траектории — орбите.

Волновая функция. Для описания корпускулярно-волновых свойств электрона в квантовой механике используют волновую функцию, которая обозначается греческой буквой пси (Ψ). Главные свойства волновой функции таковы:

- в любой точке пространства с координатами x, y, z она имеет определенные знак и амплитуду: $\Psi(x, y, z)$;
- квадрат модуля волновой функции $|\Psi(x, y, z)|^2$ равен вероятности нахождения частицы в единице объема, т.е. *плотности вероятности*.

Плотность вероятности обнаружения электрона на различных расстояниях от ядра атома изображают несколькими способами. Часто ее характеризуют числом точек в единице объема (рис. 9.1, *a*). Точечное изображение плотности вероятности напоминает облако. Говоря об электронном облаке, следует иметь в виду, что электрон — это частица, проявляющая одновременно и корпускулярные, и волновые

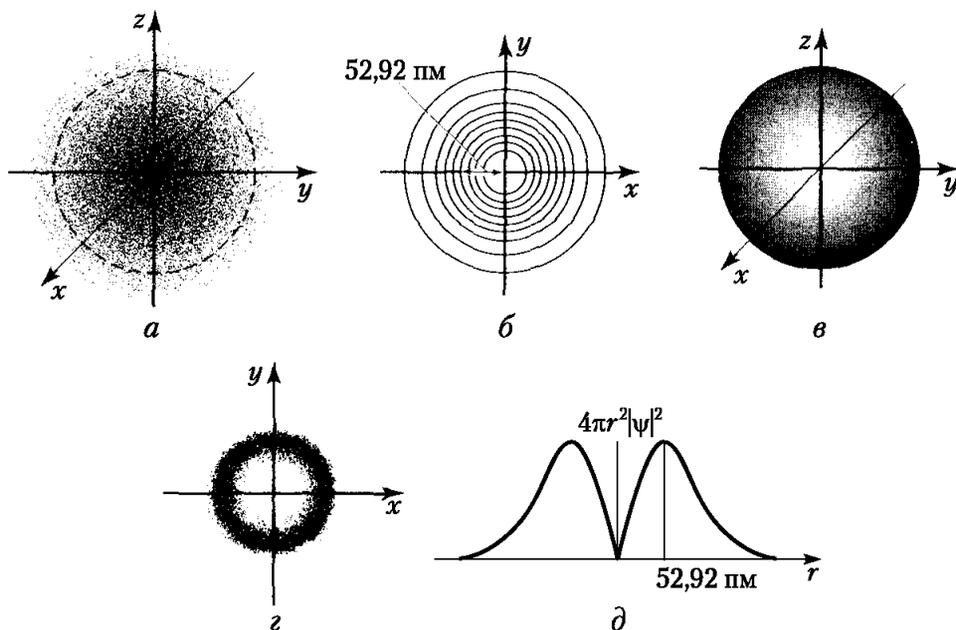


Рис. 9.1. Различные способы изображения электронного облака атома водорода в основном состоянии

свойства. Область вероятности обнаружения электрона не имеет четких границ. Однако можно выделить пространство, где вероятность его обнаружения велика или даже максимальна.

На рис. 9.1, *а* штриховой линией обозначена сферическая поверхность, внутри которой вероятность обнаружения электрона составляет 90%. На рис. 9.1, *б* приведено контурное изображение электронной плотности в атоме водорода. Ближайший к ядру контур охватывает область пространства, в которой вероятность обнаружения электрона 10%, вероятность же обнаружения электрона внутри второго от ядра контура составляет 20%, внутри третьего — 30% и т.д. На рис. 9.1, *в* электронное облако изображено в виде сферической поверхности, внутри которой вероятность обнаружения электрона составляет 90%.

Наконец, на рис. 9.1, *г* и *д* двумя способами показана вероятность обнаружения электрона $1s$ на разных расстояниях r от ядра: вверху показан «разрез» этой вероятности, проходящий через ядро, а внизу — сама функция $4\pi r^2 |\Psi|^2$.

Уравнение Шрёдингера. Это фундаментальное уравнение квантовой механики было сформулировано австрийским физиком Э. Шрёдингером в 1926 г. Оно связывает полную энергию частицы E , равную сумме потенциальной и кинетической энергий, потенциальную энергию $E_{\text{п}}$, массу частицы m и волновую функцию Ψ . Для одной частицы, например электрона массой m_e , оно имеет следующий вид¹:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_{\text{п}}) \Psi = 0. \quad (9.3)$$

С математической точки зрения это уравнение с тремя неизвестными: Ψ , E и $E_{\text{п}}$. Решить его, т.е. найти эти неизвестные, можно, если решать его совместно с двумя другими уравнениями (для нахождения трех неизвестных требуется три уравнения). В качестве таких уравнений используют уравнения для потенциальной энергии и граничных условий.

Уравнение потенциальной энергии не содержит волновую функцию Ψ . Оно описывает взаимодействие заряжен-

¹ Символы $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$ означают вторые частные производные от Ψ -функции. Это производные от первых производных. Смысл первой производной совпадает с тангенсом угла наклона функции Ψ от аргумента x , y или z на графиках $\Psi = f_1(x)$, $\Psi = f_2(y)$, $\Psi = f_3(z)$.

ных частиц по закону Кулона. При взаимодействии одного электрона с ядром, имеющим заряд $+z$, потенциальная энергия равна

$$E_n = -\frac{ze^2}{r}, \quad (9.4)$$

где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Это случай так называемого одноэлектронного атома. В более сложных системах, когда заряженных частиц много, уравнение потенциальной энергии состоит из суммы таких же кулоновских членов.

Уравнением граничных условий является выражение

$$\Psi \rightarrow 0, \text{ если } r \rightarrow \infty. \quad (9.5)$$

Оно означает, что волновая функция электрона стремится к нулю на больших расстояниях от ядра атома.

Решение уравнения Шрёдингера позволяет найти волновую функцию электрона $\Psi = (x, y, z)$ как функцию координат. Это распределение Ψ называется орбиталью.

Орбиталь — это заданная в пространстве волновая функция.

Система уравнений, включающая уравнения Шрёдингера, потенциальной энергии и граничных условий, имеет не одно, а много решений. Каждое из решений одновременно включает $\Psi = (x, y, z)$ и E , т.е. описывает электронное облако и соответствующую ему полную энергию. Каждое из решений определяется *квантовыми числами*.

Физический смысл квантовых чисел можно понять, рассмотрев колебания струны, в результате которых образуется стоячая волна (рис. 9.2).

Длина стоячей волны λ и длина струны b связаны уравнением

$$\lambda = 2b/n. \quad (9.6)$$

Длина стоячей волны может иметь лишь строго определенные значения, отвечающие числу n , которое принимает только целочисленные неотрицательные значения 1, 2, 3 и т.д. Как очевидно из рис. 9.2, число максимумов амплитуды колебаний, т.е. форма стоячей волны, однозначно определяется значением n .

Поскольку электронная волна в атоме представляет собой более сложный процесс, чем стоячая волна струны, значения волновой функции электрона определяются не одним, а че-

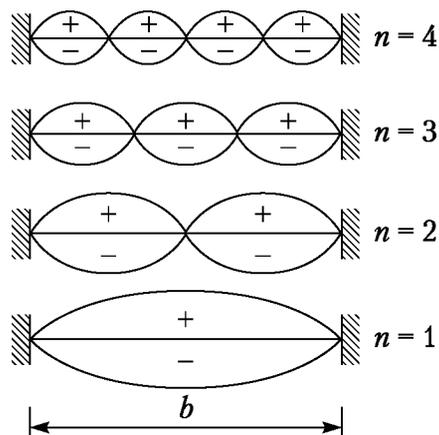


Рис. 9.2. Стоячие волны в натянутой струне

тырьмя числами, которые называются квантовыми числами и обозначаются буквами n , l , m и s . Данному набору квантовых чисел n , l , m одновременно отвечают определенная волновая функция $\Psi_{n,l,m}$ и полная энергия $E_{n,l}$. Квантовое число m при E не указывают, так как в отсутствие внешнего поля энергия электрона от m не зависит. Квантовое число s не влияет ни на $\Psi_{n,l,m}$, ни на $E_{n,l}$.

9.3. Квантовые числа.

Энергии и конфигурации электронных орбиталей атома

Главное квантовое число n . В одноэлектронном атоме, т.е. в системе, состоящей из двух заряженных частиц — ядра с зарядом $+z$ и одного электрона, *главное квантовое число* однозначно определяет полную энергию электрона:

$$E_n = \frac{2\pi^2 m_e e^4 z^2}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad (9.7)$$

где m_e — масса электрона; e — заряд электрона; h — постоянная Планка.

Главное квантовое число n может принимать любые целочисленные значения от 1 до ∞ .

Из уравнения (9.7) очевидно, что энергия электрона в атоме принимает не любые, а только строго определенные главным квантовым числом (квантованные) значения. Эти значения энергии называют энергетическими уровнями.

Графически связь между расстояниями r_n от ядра, на которых вероятность нахождения электрона максимальна,

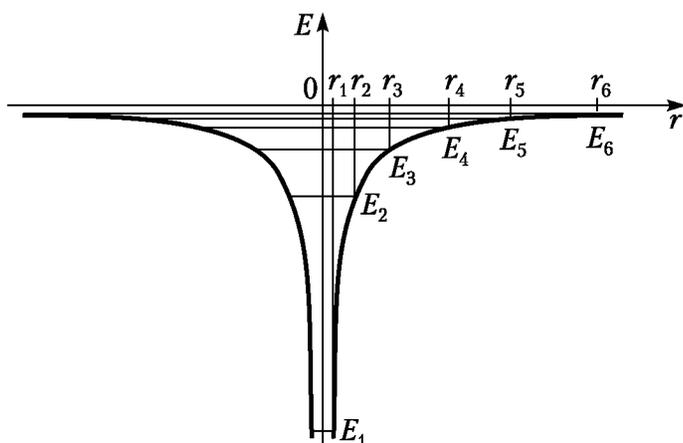


Рис. 9.3. Потенциальная «яма» одноэлектронного атома

и соответствующими энергиями E_n изображается энергетической или потенциальной «ямой» одноэлектронного атома. На рис. 9.3 эта «яма» изображена с горизонталями, означающими энергетические уровни E_n , отсчитываемые вниз от уровня $E_\infty = 0$, который отвечает электрону, удалившемуся от ядра в бесконечность.

Поскольку величины E_n имеют знак «минус» [см. уравнение (9.7)], энергетический уровень E_1 дает минимальное значение полной энергии электрона. Ниже этого значения энергия электрона быть не может. Энергетический уровень E_1 называется *основным* или *невозбужденным*.

Остальные уровни являются возбужденными, так как электрон поднимается на них с основного уровня в результате возбуждения атома. Такое возбуждение достигается, например, при поглощении кванта света с энергией $h\nu$:

$$h\nu = E_i - E_1,$$

где E_i — энергия электрона на любом i -м уровне.

Обратный переход происходит самопроизвольно с испусканием кванта света той же энергии.

Как очевидно из уравнения (9.7), энергия электрона в атоме обратно пропорциональна квадрату главного квантового числа, поэтому с возрастанием n энергетические уровни сближаются, и на рис. 9.3 удалось показать только шесть энергетических уровней: линии, изображающие более высокие уровни, сливаются. При $n = \infty$ энергия электрона становится равной нулю, что соответствует бесконечно большому расстоянию между ядром и электроном.

Орбитальное квантовое число l . В многоэлектронных атомах происходит расщепление энергетических уровней на

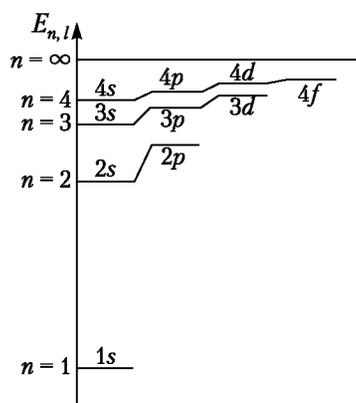


Рис. 9.4. Расщепление энергетических уровней многоэлектронного атома на подуровни

подуровни (рис. 9.4), которое можно объяснить тем, что энергия каждого электрона определяется не только взаимодействием электрона с ядром, но и взаимодействием с другими электронами. В таких атомах полная энергия электрона $E_{n,l}$ задается не только главным квантовым числом n , но и *орбитальным квантовым числом* l .

Возможные значения l задаются для каждого уровня главным квантовым числом.

Орбитальное квантовое число может принимать все неотрицательные целочисленные значения от 0 до $n - 1$, где n — главное квантовое число.

Это значит, что число возможных значений l при данном n также равно n . Например, если $n = 2$, то орбитальное квантовое число l может принимать значения 0 и 1, т.е. два значения.

Числовые значения l имеют буквенные обозначения, которые удобнее в употреблении:

l	0	1	2	3
Обозначение	s	p	d	f

Соответственно говорят о s -, p -, d -, f -состояниях электрона, s -, p -, d -, f -орбиталях, s -, p -, d -, f -волновых функциях $\Psi_{n,l}$ и s -, p -, d -, f -подуровнях с энергиями $E_{n,l}$.

Подуровни принято обозначать символами, состоящими из цифры и буквы: цифра — это номер энергетического уровня (главное квантовое число), а буква — обозначение орбитального квантового числа. На первом энергетическом уровне с $n = 1$ имеется только один подуровень с $l = 0$. Это $1s$ -подуровень. На втором уровне имеются два подуровня: $2s$ и $2p$,

что соответствует $n = 2, l = 0$ и $l = 1$. На третьем и четвертом уровнях имеются соответственно три ($3s, 3p, 3d$) и четыре ($4s, 4p, 4d, 4f$) подуровня.

Расщепление уровня на подуровни происходит так, что ниже всех лежат s -подуровни, а за ними, если они есть на данном уровне, идут последовательно p -, d -, f -подуровни (см. рис. 9.4).

Различным подуровням соответствуют различные Ψ -функции и различные описываемые ими конфигурации электронных облаков.

Существенно при этом, что в основных своих чертах форма электронных облаков не зависит от главного квантового числа, а определяется значением l . Иными словами, $1s, 2s, 3s$ и т.д., т.е. все s -облака, все Ψ_{ns} -функции подобны друг другу и различаются размерами, которые увеличиваются с ростом n (рис. 9.5). Если орбитальное квантовое число $l = 0$, то независимо от главного квантового числа электронные облака s -электронов имеют сферическую форму.

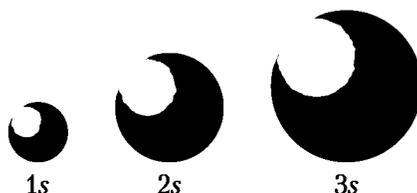


Рис. 9.5. Размеры орбиталей определяются главным квантовым числом n

Орбитальное квантовое число l определяет пространственную форму электронного облака.

Подобно синусоидальной волне, амплитуда которой обладает знаком, электронное облако имеет области с различными знаками Ψ_{ns} . Это проявление волновых свойств электрона в атоме. Волновая функция Ψ_{1s} сохраняет знак при любых r (рис. 9.6). Волновые функции Ψ_{2s} и Ψ_{3s} имеют на разных удалениях от ядра различные знаки.

Характер изменения Ψ_{2s} и Ψ_{3s} означает существование у электронного облака $2s$ двух сферических областей, «слоев», с высокой электронной плотностью, а у электронного облака $3s$ — трех таких областей повышенной плотности.

Иную форму имеют облака p -электронов, для которых орбитальное квантовое число $l = 1$. Для этих облаков при любом главном квантовом числе n характерна конфигурация гантели (рис. 9.7, а). Если вместо размытого облака условно изоб-

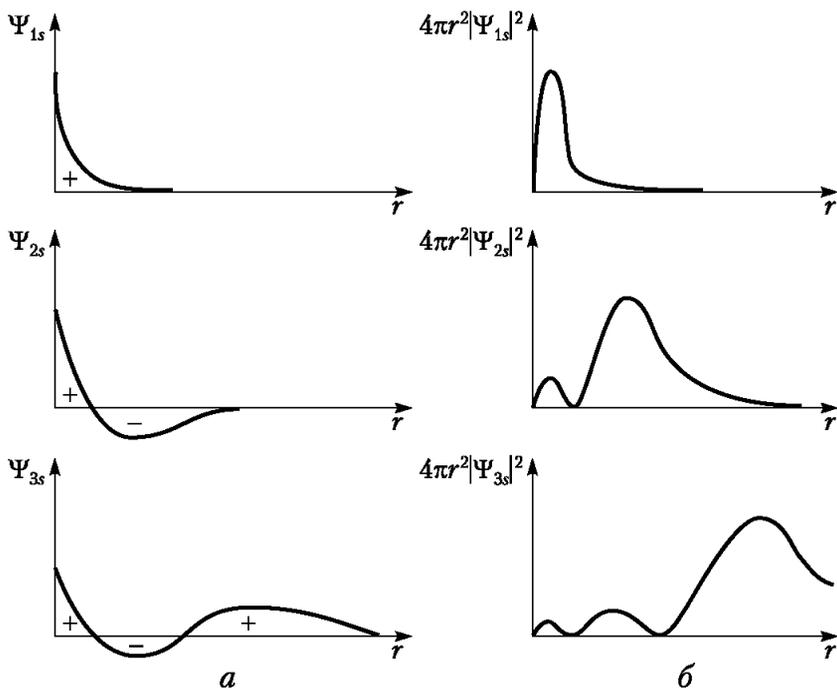


Рис. 9.6. Сравнение $1s$ - , $2s$ - и $3s$ -волновых функций (а) и соответствующих им вероятностей нахождения электрона (б) на расстоянии r от ядра

ражать поверхности, ограничивающие пространство, внутри которого вероятность обнаружения электрона максимальна (рис. 9.7, б), то символически p -облако можно представить в виде объемной «восьмерки», в центре которой находится ядро (рис. 9.7, в).

Еще сложнее конфигурация d -облаков ($l = 2$) (рис. 9.8). Эти облака имеют форму четырехлепестковых розеток, т.е. двух объемных восьмерок, расположенных по отношению друг

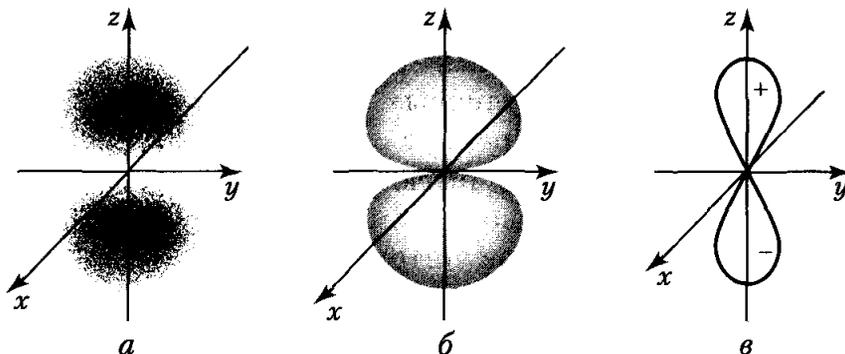


Рис. 9.7. Различные способы изображения p -электронного облака: а — вид «снаружи»; б — изображение в виде поверхностей, внутри которых вероятность обнаружения электрона составляет 90%; в — условное изображение

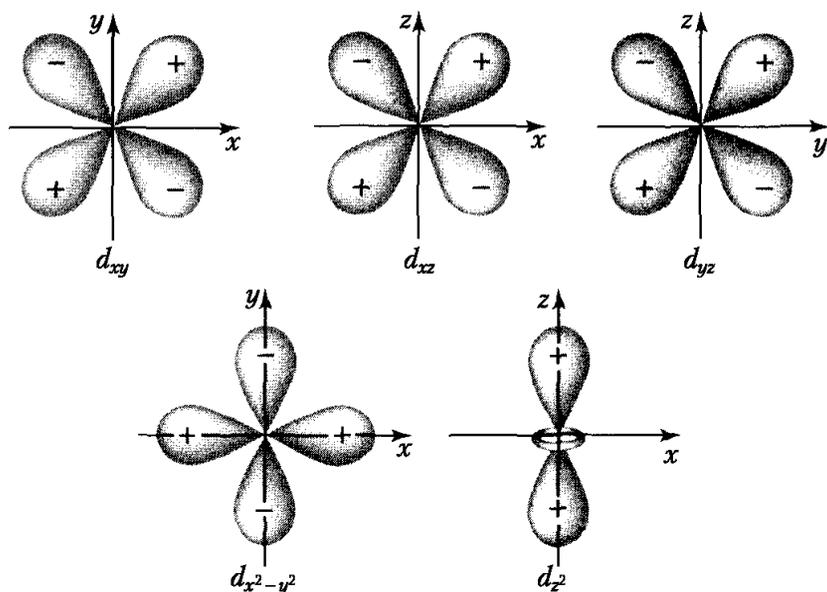


Рис. 9.8. Пять различных возможностей расположения в пространстве d -электронных облаков

к другу под углом в 90° . Ядро находится в точке «пересечения» этих восьмерок. Другая возможная форма d -облаков — объемная восьмерка с кольцом, окружающим перемычку.

Магнитное квантовое число m . Это число определяет квантовый характер взаимодействия электронов атома с внешним магнитным полем.

Магнитное квантовое число m может принимать целочисленные отрицательные и положительные значения от $-l$ до $+l$, включая нуль, где l — орбитальное квантовое число.

Это означает, что каждому значению l соответствует свой набор магнитных квантовых чисел m , состоящий из $2l + 1$ таких чисел. Иными словами, на подуровне l , независимо от главного квантового числа n , всегда имеется $2l + 1$ атомных орбиталей.

Магнитное квантовое число определяет число орбиталей на каждом подуровне и их взаимное расположение в пространстве.

Для s -подуровня $l = 0$ и потому m имеет единственное значение: $m = 0$. Таким образом, на s -подуровне всегда существует единственная s -орбиталь.

Для p -электронов или p -подуровня $l = 1$ и m приобретает три значения: $-1, 0, +1$, т.е. p -подуровень всегда имеет три p -орбитали.

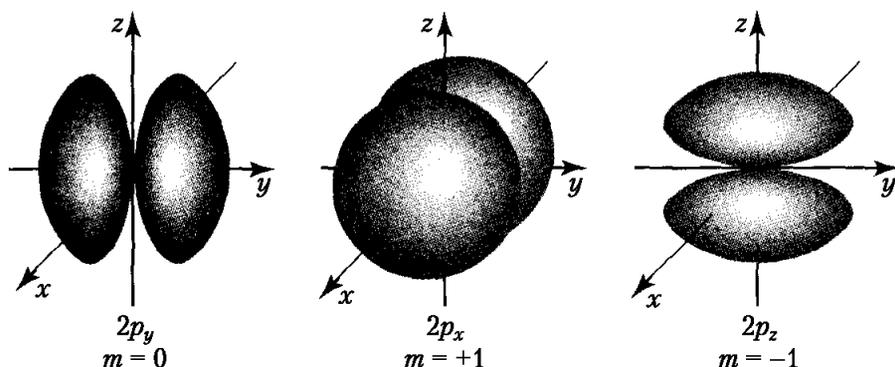


Рис. 9.9. Три возможности расположения p -электронных облаков в пространстве в соответствии с тремя различными значениями магнитного квантового числа

Аналогично d -подуровень с $l = 2$ имеет $m = -2, -1, 0, +1, +2$ и, следовательно, пять орбиталей, а f -подуровень с $l = 3$ имеет $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, т.е. семь орбиталей.

Так как на p -, d - и f -подуровнях располагаются три, пять и семь орбиталей соответственно, возникает вопрос о взаимном расположении их облаков в пространстве.

В случае p -подуровней орбитали — объемные восьмерки, число которых равно трем, располагаются на трех осях декартовых координат (рис. 9.9).

d -орбитали не одинаковы по форме и взаимному расположению. Три d -орбитали располагают лепестки своих розеток по диагоналям декартовой системы координат (между осями). Это орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} (см. рис. 9.8). Орбиталь $d_{x^2-y^2}$ также имеет форму четырехлепестковой розетки, но с лепестками, лежащими на осях x и y . Орбиталь d_{z^2} — объемная восьмерка с кольцом, лежащая на оси z .

Подуровень f имеет еще более сложное взаимное расположение своих орбиталей.

Спиновое квантовое число s . Спин — это собственный момент количества движения электрона. Хотя спин — чисто квантовое явление и аналогий в классической теории не имеет, можно для наглядности считать, что как любое физическое тело электрон может вращаться и иметь момент количества движения. В атоме этот момент количества движения квантуется и определяется спиновым квантовым числом s .

Спиновое квантовое число для электрона в атоме может принимать только два числовых значения: $-1/2$ и $+1/2$. Оно определяет число электронов, которое может находиться на орбитали.

В соответствии с принципом Паули (см. параграф 9.4) на одной орбитали может находиться не более двух электронов.

9.4. Орбитали, энергетические подуровни и уровни электронов в атоме

Решение систем уравнений, состоящих из уравнений Шрёдингера, потенциальной энергии и граничных условий, описывает полные энергии E и волновые функции Ψ всех возможных орбиталей атома. Но это решение не отвечает на целый ряд вопросов, без ответов на которые нельзя представить строение многоэлектронного атома. Среди таких вопросов важнейшими являются два.

1. Сколько электронов способны вместить одна орбиталь, один подуровень и один уровень?

2. В какой последовательности заполняются орбитали, подуровни и уровни?

Ответы на эти вопросы дают принцип Паули, принцип минимума энергии, а также правило Хунда.

Принцип Паули. Этот принцип сформулирован в 1925 г. швейцарским физиком В. Паули.

В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Принцип Паули определяет прежде всего максимальную емкость по электронам одной орбитали N_m . Так как орбиталь определяется тремя первыми квантовыми числами (n , l и m), электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом s . Оно может приобретать только два значения: $-1/2$ и $+1/2$, поэтому максимальная емкость любой орбитали $N_m = 2$, т.е. на ней могут находиться два электрона, один электрон или же она может быть вакантной, пустой.

Этот же принцип определяет электронную емкость подуровней и уровней. Подуровень l имеет $(2l + 1)$ орбиталь, на каждой из которых может быть не больше двух электронов, поэтому предельная, максимальная, емкость подуровня N_l равна

$$N_l = 2(2l + 1). \quad (9.8)$$

Максимальная емкость уровня по электронам N_n суммируется из величин N_l подуровней этого уровня. Эти величины образуют арифметическую прогрессию по величинам l . Как известно, сумма членов арифметической прогрессии рав-

на половине произведения числа членов прогрессии на сумму первого и последнего членов:

$$N_n = \sum_{l=0}^{l=n-1} N_l = \frac{1}{2}n\{2(2 \cdot 0 + 1) + 2[2(n-1) + 1]\} = \frac{1}{2}n \cdot 2 \cdot 2n = 2n^2.$$

Итак,

$$N_n = 2n^2. \quad (9.9)$$

Из соотношений (9.8) и (9.9) следует, что и подуровни s, p, d, f , и уровни с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ всегда имеют одну и ту же предельную емкость по электронам (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Предельная емкость подуровней и уровней по электронам

Главное квантовое число n — номер энергетического уровня	Возможные значения магнитного квантового числа l	Обозначение энергетического подуровня	Возможные значения магнитного квантового числа m	Возможные значения спинового квантового числа s для орбитали	Емкость	
					подуровня N_l	уровня N_n
1	0	1s	0	-1/2, +1/2	2	2
2	0	2s	0	-1/2, +1/2	2	8
	1	2p	-1, 0, +1	-1/2, +1/2	6	
3	0	3s	0	-1/2, +1/2	2	18
	1	3p	-1, 0, +1	-1/2, +1/2	6	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	-1/2, +1/2	10	
4	0	4s	0	-1/2, +1/2	2	32
	1	4p	-1, 0, +1	-1/2, +1/2	6	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	-1/2, +1/2	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	-1/2, +1/2	14	

Принцип минимума энергии. Этот общезначимый принцип гласит следующее.

Наиболее устойчивыми состояниями любой системы, в частности атома или молекулы, являются состояния с минимальным запасом энергии.

Применительно к атому этот принцип означает, что электроны в атоме заполняют уровни с наименьшими значениями главного квантового числа n , а в пределах уровня сначала за-

полняются подуровни с наименьшими значениями орбитального квантового числа l . Такой порядок заполнения отвечает порядку возрастания величин $E_{n,l}$ в энергетической «яме» атома (см. рис. 9.4).

Правила Хунда. Если подуровень имеет не одну, а несколько орбиталей, то электроны атома, находящегося в основном состоянии, могут занимать эти энергетически равноценные орбитали лишь в определенном порядке, следуя правилам Хунда.

Электроны избегают занимать одну и ту же орбиталь настолько, насколько это совместно с принципом минимума энергии.

Электроны, поодиночке занимающие орбитали одного и того же подуровня, имеют одинаковые (параллельные) спины.

Если учесть взаимное расположение орбиталей в пространстве (рис. 9.10), первое правило Хунда приобретает простой физический смысл: электроны одного подуровня, отталкиваясь друг от друга, стремятся занять по возможности удаленные друг от друга, т.е. разные, орбитали подуровня. Второе правило Хунда также имеет энергетическую основу, т.е. является проявлением принципа минимума энергии.

Электронные формулы. Они фиксируют занятые электронами подуровни и число электронов на них. В электронных формулах используют обозначения уровней и подуровней, введенные в параграфе 9.3, т.е. первым, цифровым, символом обозначают номер уровня, а вторым, буквенным, символом (s, p, d, f) обозначают номер подуровня. Число электронов на подуровне обозначают верхним правым индексом. Например, для основного невозбужденного состояния атома водорода электронная формула выглядит так: $1s^1$. Это обозначает, что на подуровне s первого энергетического уровня находится один электрон. Электронная формула азота: $1s^2 2s^2 2p^3$, т.е. на подуровнях $1s$ и $2s$ в атоме азота находятся по два электрона, а на подуровне $2p$ находятся три электрона. Сумма верхних ин-

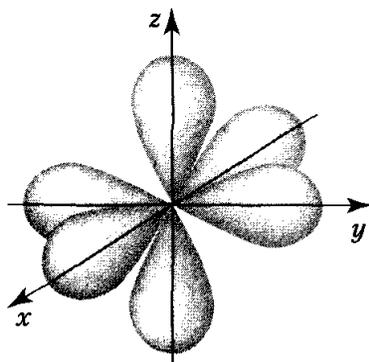


Рис. 9.10. Взаимное расположение в пространстве трех p -орбиталей одного энергетического подуровня

дексов электронной формулы должна быть равна общему числу электронов в атоме. Для атома азота эта сумма $2 + 2 + 3 = 7$.

Электронно-структурные формулы. Они изображают атом элемента в виде совокупности орбиталей, которые называют также *квантовыми ячейками* (рис. 9.11).

Орбитали группируются в подуровни и уровни с учетом значений полной энергии. Например, для всех атомов, имеющих в невозбужденном состоянии два энергетических уровня, электронно-структурные формулы включают пять орбиталей: одну *s*-орбиталь на первом энергетическом уровне, одну *s*- и три *p*-орбитали на втором энергетическом уровне (рис. 9.12).

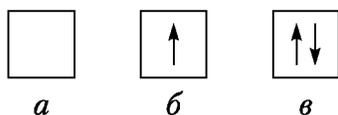


Рис. 9.11. Графическое изображение орбиталей:

a — вакантная орбиталь; *b* — орбиталь, занятая неспаренным электроном; *v* — орбиталь, занятая электронной парой

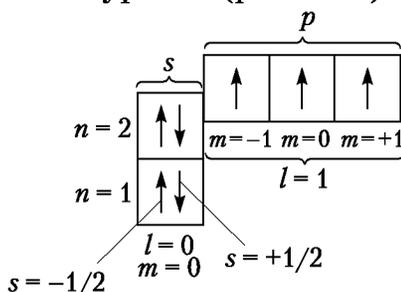


Рис. 9.12. Электронно-структурная формула атома азота

В целом электронно-структурная формула повторяет расположение уровней и подуровней в энергетической «яме» (см. рис. 9.4).

Заполнение орбиталей-ячеек электронами осуществляется в соответствии с принципами Паули, минимума энергии и правилами Хунда. Выполнение правила Хунда при заполнении орбиталей атома азота (см. рис. 9.12) можно проследить на примере *p*-подуровня, на трех орбиталях которого электроны размещаются по одному и имеют параллельные спины.

9.5. Электронный остов и орбитали валентных уровней атома

Химические свойства атомов определяются в основном строением наружных электронных уровней, которые называют *валентными*. Заполненные энергетические подуровни, соответствующие электронным структурам атомов благородных газов, называют *электронным остовом*. Например, для атома натрия, имеющего электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, электронный остов образуют целиком заполненные подуровни $1s$, $2s$, $2p$, которые соответствуют электронной структуре благородного газа неона: $1s^2 2s^2 2p^6$. Сокращенно электронную фор-

мулу благородного газа обозначают его химическим символом в квадратных скобках, например $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$. Это позволяет упростить запись электронных формул; так, для калия вместо $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ можно написать $[\text{Ar}] 4s^1$. Одновременно сокращенная запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

При написании электронно-структурных формул орбитали, отвечающие электронному остову, обычно не изображают. Например, чтобы по электронно-структурной формуле оценить химические свойства фосфора, достаточно изобразить орбитали только наружного электронного слоя — *валентные орбитали* (рис. 9.13). Следует отметить, что в электронно-структурных формулах в отличие от электронных изображают не только заполненные, но и вакантные орбитали валентных подуровней. Это позволяет предсказать изменение валентности элемента в результате перехода его атома в возбужденное состояние. Атом в возбужденном состоянии обозначают символом соответствующего элемента со звездочкой, например P^* . При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов более низкого электронного подуровня и переход их на более высокий подуровень. Это хорошо видно на примере фосфора (см. рис. 9.13).

В невозбужденном состоянии атом фосфора имеет три неспаренных электрона на p -подуровне. При переходе атома в возбужденное состояние электронная пара s -подуровня может разделяться и один из электронов с s -подуровня может переходить на d -подуровень. Валентность фосфора при этом меняется с трех в основном состоянии до пяти в возбужденном состоянии.

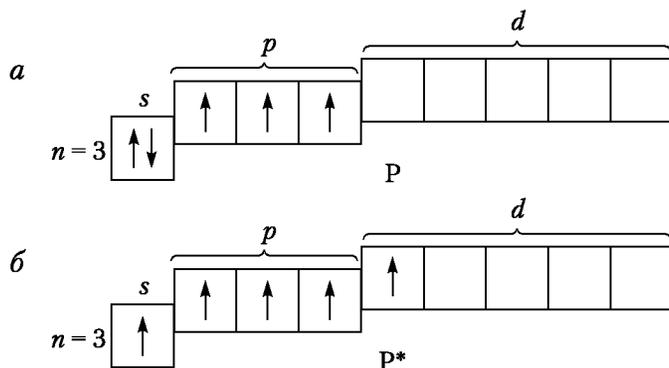


Рис. 9.13. Электронно-структурные формулы валентного уровня атома фосфора:

a — в основном P состоянии; *b* — в возбужденном P^* состоянии

9.6. Значение теории строения атома в химии и биологии

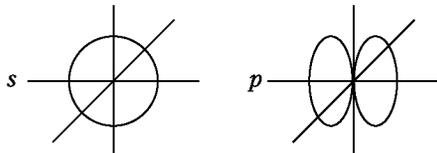
Представления о строении атома совершенно необходимы при изучении периодического закона Д. И. Менделеева, химической связи и свойств молекул, ионов, комплексных соединений, кристаллов. Без знания строения атома невозможно правильное понимание химии, биохимии, бионеорганической химии и молекулярных принципов биологических наук.

Одним из важных результатов изучения строения атома является разработка *меченых соединений*, которые служат эффективным средством исследования обмена веществ в растительных и животных организмах, а также в экологических системах.

Меченые соединения содержат *изотопные индикаторы* («метки») — радиоактивные атомы или стабильные атомы, отличающиеся массовыми числами от атомов, которые преобладают в естественной изотопной смеси. Например, в качестве «метки» для соединений водорода можно использовать радиоактивные атомы трития ${}^3_1\text{H}$ или стабильные атомы дейтерия ${}^2_1\text{H}$.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Объясните физический смысл графических изображений *s*- и *p*-орбиталей.



2. Изобразите электронно-структурные формулы атомов углерода, азота и кислорода. Подсчитайте суммы спиновых квантовых чисел электронов в этих атомах. Как изменяются эти суммы при нарушении правил Хунда? Проанализируйте справедливость такой формулировки правил Хунда: «Заполнение электронами орбиталей с одинаковой энергией происходит таким образом, чтобы сумма спиновых квантовых чисел была максимальной».

3. Элемент № 105 назван дубнием в честь Объединенного института ядерных исследований, находящегося в подмосковном городе Дубна. Напишите его электронную формулу, используя способ записи, в котором для электронной структуры атомного остова используется символ соответствующего благородного газа.

4. Сравните электронную и электронно-структурную формулы атома бора. Какую дополнительную информацию содержит электронно-структурная формула по сравнению с электронной?

5. Почему трудно наглядно изобразить правильную картину строения атома на основании его квантово-механической модели?

6. Каково основное отличие *p*-орбиталей от *d*-орбиталей?

Глава 10

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- современную формулировку периодического закона;
- связь структуры периодической системы и энергетической последовательности подуровней в многоэлектронных атомах;
- определений понятий «период», «группа», «*s*-элементы», «*p*-элементы», «*d*-элементы», «*f*-элементы», «энергия ионизации», «сродство к электрону», «электроотрицательность», «радиус Ван-дер-Ваальса», «кларк»;

- основной закон геохимии;

уметь

- описывать структуру периодической системы в соответствии с правилами Клечковского;

владеть

- представлениями о периодическом характере изменения свойств атомов и химических свойств элементов, об особенностях длиннопериодного варианта периодической системы; о связи пространенности химических элементов с их положением в периодической системе, о макро- и микроэлементах в литосфере и живом веществе.
-

10.1. Современная формулировка периодического закона

Периодический закон — наиболее общий закон химии — был открыт Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 г. В то время строение атома еще не было известно. Д. И. Менделеев сделал свое открытие, основываясь на закономерном изменении свойств элементов при увеличении атомных масс.

После открытия строения атомов стало ясно, что их свойства определяются строением электронных оболочек, которое зависит от общего числа электронов в атоме. Число электронов в атоме равно заряду его ядра. Поэтому современная формулировка периодического закона звучит следующим образом.

Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Значение периодического закона состоит в том, что он является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, очень важным средством интерпретации, толкования химической информации, мощным инструментом предсказания свойств химических соединений и средством направленного поиска соединений с заранее заданными свойствами.

Периодический закон не имеет математического выражения в виде уравнений, он находит свое отражение в таблице, которую называют *периодической системой химических элементов*. Существует много вариантов таблиц периодической системы. Наиболее широкое распространение получили длиннопериодный и короткопериодный варианты, помещенные на первой и второй цветных вклейках книги. Основной структурной единицей периодической системы является период.

Периодом с номером n называют последовательность химических элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра атома, которая начинается ns -элементами и заканчивается pr -элементами.

В этом определении n — номер периода, равный главному квантовому числу для верхнего энергетического уровня в атомах всех элементов этого периода. В атомах *s-элементов* достраиваются *s-подуровни*, в атомах *p-элементов* — соответственно *p-подуровни*. Исключение из приведенного выше определения составляет первый период, в котором нет *p-элементов*, так как на первом энергетическом уровне ($n = 1$) существует только *1s-подуровень*. В периодической системе присутствуют также *d-элементы*, у которых достраиваются *d-подуровни*, и *f-элементы*, у которых достраиваются *f-подуровни*.

10.2. Структура периодической системы Д. И. Менделеева

Правила Клечковского. Структура периодической системы элементов определяется строением электронных уровней и подуровней атомов. У атома с данным зарядом ядра $+2$

уровни, подуровни и орбитали заполняются в полном соответствии с принципом Паули, принципом минимума энергии и правилами Хунда. Таким образом, для построения структуры периодической системы нужно знать энергетическую последовательность уровней и подуровней, справедливую для всех элементов от водорода до последнего из открытых — 118-го элемента. Эту последовательность до сих пор не удается вычислить методами квантовой механики, так как взаимодействия электронов в многоэлектронных атомах являются очень сложными. Однако из спектров излучения и поглощения изолированных атомов эта последовательность установлена. Энергия подуровней возрастает в следующем порядке (рис. 10.1):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p...$$

Эта последовательность подуровней описывается *правилами Клечковского*¹.

Уровни и подуровни атомов заполняются электронами в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$).

При одном и том же значении суммы ($n + l$) заполнение подуровней происходит в порядке возрастания главного квантового числа n .

Например, для энергетического подуровня $4s$ сумма главного ($n = 4$) и орбитального ($l = 0$) квантовых чисел равна 4, а для подуровня $3d$ сумма $n + l = 3 + 2 = 5$, поэтому в соответ-

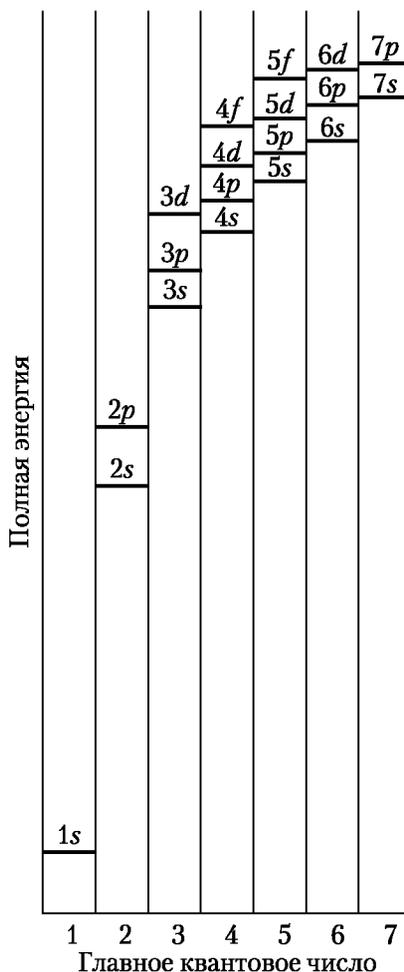


Рис. 10.1. Примерная схема расположения энергетических подуровней в многоэлектронных атомах

¹ В. М. Клечковский (1900—1972) долгое время был профессором Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева.

вии с первым правилом Клечковского электронами застраивается сначала подуровень $4s$ и лишь после него подуровень $3d$. Для подуровней $3d$ и $4p$ суммы главного и орбитального квантовых чисел одинаковы и равны 5, но для подуровня $3d$ главное квантовое число меньше, поэтому в соответствии со вторым правилом Клечковского он раньше заполняется электронами.

Руководствуясь порядком заполнения подуровней электронами, можно объяснить структуру периодической системы.

Для получения энергетической последовательности подуровней с помощью правил Клечковского нужно поместить под символом каждого подуровня соответствующие ему сумму $n + l$ и значение n . Если затем в соответствии с данным в параграфе 10.1 определением выделить из последовательности периоды, то этот результат легко превратить в графическую схему (табл. 10.1), отражающую структуру периодической системы:

Подуровни	$1s$	$< 2s$	$< 2p$	$< 3s$	$< 3p$	$< 4s$	$< 3d$	$< 4p$			
$(n + l)$	$1 + 0$	$2 + 0$	$2 + 1$	$3 + 0$	$3 + 1$	$4 + 0$	$3 + 2$	$4 + 1$			
n	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>3</u>	<u>4</u>			
Период	1	2		3		4					
Подуровни	$< 5s$	$< 4d$	$< 5p$	$< 6s$	$< 4f$	$< 5d$	$< 6p$	$< 7s$	$< 5f$	$< 6d$	$< 7p$
$(n + l)$	$5 + 0$	$4 + 2$	$5 + 1$	$6 + 0$	$4 + 3$	$5 + 2$	$6 + 1$	$7 + 0$	$5 + 3$	$6 + 2$	$7 + 1$
n	<u>5</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Период	5			6				7			

Для этого достаточно расположить подуровни так, чтобы каждый горизонтальный ряд начинался ns - и заканчивался np -подуровнем и чтобы подуровни с одинаковым значением орбитального квантового числа были расположены друг под

Таблица 10.1

Структура периодической системы элементов

Период	Достраиваемые подуровни				Число элементов в периоде
	s -элементы	f -элементы	d -элементы	p -элементы	
1	$1s$ (1)	—	—	—	2
2	$2s$ (2)	—	—	$2p$ (3)	8
3	$3s$ (3)	—	—	$3p$ (4)	8
4	$4s$ (4)	—	$3d$ (5)	$4p$ (5)	18
5	$6s$ (5)	—	$4d$ (6)	$5p$ (6)	18
6	$6s$ (6)	$4f$ (7)	$5d$ (7)	$6p$ (7)	32
7	$7s$ (7)	$5f$ (8)	$6d$ (8)	$7p$ (8)	32

другом. Чтобы было удобно проследить выполнение правил Клечковского, у обозначения каждого подуровня в скобках указана соответствующая ему сумма ($n + l$).

Сравнение табл. 10.1 с длиннопериодным вариантом периодической системы элементов (первая цветная вклейка) показывает, что она в целом очень хорошо передает структуру системы элементов. Различие состоит лишь в том, что f -элементы в шестом и седьмом периодах следуют не непосредственно за s -элементами, а за d -элементами лантаном La и актинием Ac. Это отклонение от последовательности, представленной в табл. 10.1, является следствием крайне незначительной разницы в энергиях между подуровнями $5d$ и $4f$, а также $6d$ и $5f$ (см. рис. 10.1).

Варианты таблиц периодической системы. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1989 г. рекомендовал использовать *длиннопериодный вариант* периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (см. первую цветную вклейку). Этот вариант стал обычным в большинстве стран мира. Он хорошо отражает последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней атомов химических элементов по мере возрастания зарядов их ядер. Его структура проста: горизонтальные ряды образованы периодами элементов, а вертикальные колонки — группами элементов.

В периодической системе семь периодов. Атомы элементов одного периода имеют одинаковое число энергетических уровней, равное номеру периода, т.е. главному квантовому числу n для внешнего энергетического уровня. С ростом порядкового номера элемента усложняется структура периодов и увеличивается число элементов в них. Первый период ($n = 1$) образован только двумя s -элементами, второй ($n = 2$) и третий ($n = 3$) периоды содержат по восемь элементов (по два s -элемента и по шесть p -элементов). Эти периоды называют короткими. Четвертый ($n = 4$) и пятый ($n = 5$) периоды включают, помимо s - и p -элементов, по 10 d -элементов и состоят из 18 элементов, шестой ($n = 6$) и седьмой ($n = 7$) периоды имеют в своем составе еще и по 14 f -элементов и насчитывают по 32 элемента каждый. Периоды с четвертого по седьмой включительно называют длинными.

Общее число групп в длиннопериодном варианте периодической системы равно 18. ИЮПАК рекомендует сквозную нумерацию групп арабскими цифрами. Атомы элементов одной группы имеют одинаковую электронную конфигурацию

внешнего и предвнешнего энергетических подуровней. Так, атомы элементов 1-й группы имеют электронную конфигурацию ns^1 , атомы элементов 4-й группы — $(n-1)d^2ns^2$, атомы элементов 14-й группы — ns^2np^2 .

Третья группа содержит самое большое число элементов среди групп периодической системы. Кроме четырех d -элементов (скандия, иттрия, лантана и актиния) она включает в себя еще и 28 f -элементов. Для придания периодической системы более компактного вида f -элементы вместе с предшествующими им лантаном и актинием вынесены в отдельную подтаблицу.

В длиннопериодном варианте периодической системы можно выделить блоки элементов. Блок s -элементов состоит из элементов 1-й и 2-й групп, в него входит также расположенный отдельно, в 18-группе гелий He. Блок p -элементов включает в себя шесть групп: с 13-й по 18-ю включительно, в блок d -элементов входят 10 групп: с 3-й по 12-ю включительно. Блок f -элементов располагается в нижней части периодической системы.

Если блок f -элементов не выносить в отдельную подтаблицу, а располагать его вслед за d -элементами 3-й группы, разрывая блок d -элементов, то получается *сверхдлинный вариант* периодической системы (рис. 10.2).

Сверхдлинный вариант более наглядно отражает порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней атомов, чем длиннопериодный, сохраняя все его достоинства. Главный недостаток, препятствующий широкому распространению сверхдлинного варианта периодической системы, — отсутствие компактности.

На второй цветной вклейке находится короткопериодный вариант периодической системы. По своей форме он больше других вариантов соответствует таблице, которую Д. И. Менделеев опубликовал в 1869 г. и затем неоднократно совершенствовал.

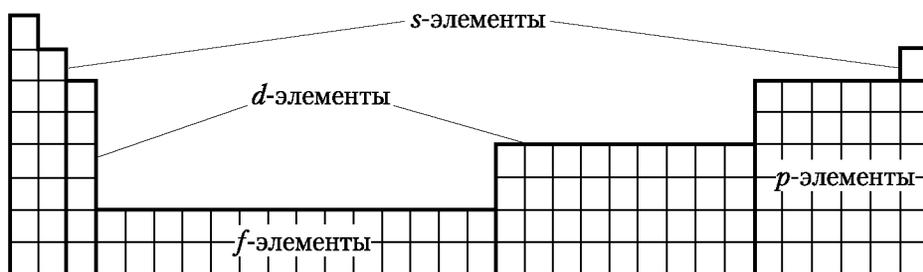


Рис. 10.2. Расположение блоков s -, p -, d - и f -элементов в сверхдлинном варианте периодической системы

- Особенности этого варианта состоят в следующем:
- *f*-элементы выносятся в отдельную подтаблицу;
 - в каждом периоде, начиная с четвертого (т.е. в периодах, содержащих *d*-элементы), имеется два ряда;
 - группы элементов раздваиваются, в результате чего появляются подгруппы: А-подгруппы состоят из *s*- и *p*-элементов, В-подгруппы — из *d*-элементов. Иногда А-подгруппы называют главными, а В-подгруппы — побочными. Подобие между элементами А- и В-подгрупп одной группы очень поверхностно;
 - восьмая группа включает А-подгруппу благородных газов и В-подгруппу семейств железа и платиновых металлов.

10.3. Периодичность изменения свойств атомов элементов

К числу важнейших свойств атома относятся: энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и радиус атома.

Энергия ионизации — это энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из изолированного, свободного атома, находящегося в основном состоянии, на бесконечно большое расстояние.

Различают первую I_1 , вторую I_2 и последующие энергии ионизации, т.е. энергии, отвечающие удалению первого, второго и каждого из последующих электронов.

Удаление первого электрона описывается уравнением

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^+ + e^- - I_1,$$

где \mathcal{E} — атом элемента; \mathcal{E}^+ — однозарядный катион элемента; e^- — электрон; I_1 — первая энергия ионизации.

Первые энергии ионизации с увеличением заряда атомного ядра z изменяются периодически (рис. 10.3): в пределах периода I_1 в общем растет с ростом порядкового номера элемента, после завершения периода I_1 резко падает и с началом нового периода снова растет. В группах значения I_1 уменьшаются. Это уменьшение сильнее всего выражено в 18-й группе (группе благородных газов) и слабо — в 1-й группе (группе щелочных металлов).

Зависимости энергий ионизации от зарядов атомных ядер несут большую информацию о характере взаимодействия электронов разных подуровней с ядром, об *экранировании*

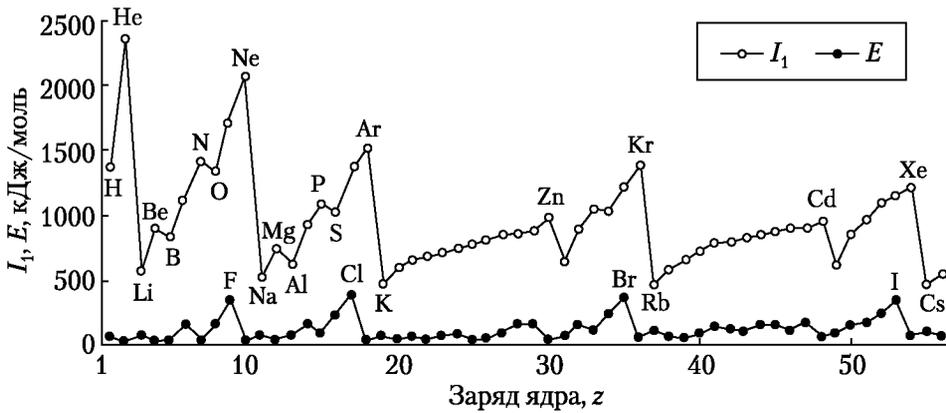


Рис. 10.3. Периодические зависимости первых энергий ионизации I_1 и энергий сродства к электрону E от заряда ядра для элементов первых пяти периодов периодической системы

заряда ядра. Оно состоит в том, что в многоэлектронных атомах на электроны самых удаленных от ядра валентных подуровней действует не полный заряд ядра z , а значительно меньший *эффективный заряд* $z_{\text{эф}}$. Находящиеся между валентными электронами и ядром электроны нижних подуровней становятся электрическим экраном.

Кроме экранирования, проявляется значительное взаимное отталкивание электронов, если они занимают одну и ту же область пространства, например одну орбиталь.

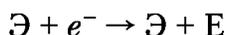
В первом периоде I_1 увеличивается от водорода к гелию He (см. рис. 10.3). Гелий имеет устойчивую электронную конфигурацию $1s^2$ и самое большое значение I_1 среди других элементов периодической системы. У атома лития Li энергия ионизации I_1 резко уменьшается, так как с этого элемента начинается заполнение электронами подуровня $2s$ второго энергетического уровня, а размеры $2s$ -электронного облака гораздо больше размеров $1s$ -облака, которое очень эффективно экранирует ядро и снижает $z_{\text{эф}}$. При переходе к Be эффект экранирования остается тем же, а заряд ядра увеличивается на единицу, поэтому и значения $z_{\text{эф}}$ и I_1 растут. У Be завершается застройка подуровня $2s$, образующего новый электронный экран, который, однако, лишь немного снижает I_1 у атома B, так как при увеличении орбитального квантового числа с 0 до 1 размеры электронного облака увеличиваются незначительно. Далее до атома N происходит рост $z_{\text{эф}}$ и I_1 вследствие роста заряда атома.

С атома O начинается заполнение p -орбиталей вторыми электронами. Энергия взаимного отталкивания двух электронов в небольшом объеме гантелевидного $2p$ -облака проявляется в уменьшении I_1 у атома O. Затем снова идет рост $z_{\text{эф}}$ и I_1 . После завершения подуровня $2p$ с атома Ne, который имеет устойчи-

вую электронную конфигурацию $2s^22p^6$, I_1 снова резко падает, так как с атома Na начинает заполняться третий энергетический уровень. Дальнейшие изменения I_1 в третьем периоде повторяют второй период: I_1 увеличивается от натрия Na к аргону Ar, но монотонность изменения первой энергии ионизации нарушается у алюминия Al, с которого начинается заполнение электронами подуровня $3p$, и у серы S, которая следует за фосфором P, имеющим устойчивую электронную конфигурацию с максимальным числом неспаренных электронов на подуровне $3p$.

В длинных периодах монотонное увеличение I_1 при движении от щелочного металла к благородному газу у s - и p -элементов нарушается так же, как и в коротких периодах, у d -элементов наблюдаются общий медленный рост I_1 и его заметное увеличение у цинка Zn и кадмия Cd, имеющих устойчивые электронные конфигурации $ns^2(n-1)d^{10}$.

Сродство к электрону — это энергия, которая выделяется в результате присоединения электронейтральным атомом электрона и превращения его в анион:



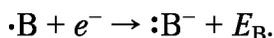
В целом с ростом порядкового номера элемента в периоде сродство к электрону растет, а при движении по группе падает (см. рис. 10.3). Наблюдаемые закономерности изменения E объясняются теми же причинами, что и изменения I_1 .

Электроотрицательность — это мера способности атома элемента к приобретению отрицательного заряда при образовании химической связи.

Электроотрицательность χ вычисляют на основе различных данных. Метод расчета, предложенный Р. Малликенем, основан на измерении значений энергии ионизации и сродства к электрону.

Принципиальные основы метода можно объяснить на следующем примере. Рассмотрим два крайних случая, которые возможны при образовании молекулы АВ из различных атомов А и В, отдающих на образование связи по одному электрону.

Если электронная пара целиком переходит к атому В, то этот атом превращается в анион, и присоединение электрона характеризуется сродством к электрону атома В:



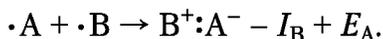
Атом А в этом случае теряет электрон и превращается в катион, при этом затрачивается энергия $I_{\text{А}}$:



В целом энергия этой реакции характеризуется суммой ($-I_A + E_B$):



Если же электронная пара переходит к атому А, то энергия реакции характеризуется суммой ($-I_B + E_A$):



Известно, что из двух возможных реакций протекает та, в результате которой выделяется больше энергии. Таким образом, если сумма ($-I_A + E_B$) больше, чем сумма ($-I_B + E_A$), т.е. если $-I_A + E_B > -I_B + E_A$, то образуется $A^+ : B^-$.

После прибавления к обеим сторонам этого неравенства суммы $I_A + I_B$ и сокращения величин I с разными знаками получаем условие образования $A^+ : B^-$:

$$I_B + E_B > I_A + E_A.$$

Таким образом, мерой способности атома к приобретению электронной пары, его электроотрицательности, может служить величина, пропорциональная ($I + E$).

Главный недостаток метода Малликена заключается в том, что далеко не всегда можно с высокой точностью определить значение сродства к электрону.

Широко распространенная шкала электроотрицательностей, основанная на термохимических данных, была предложена Л. Полингом (табл. 10.2).

Из табл. 10.2 очевидно, что с ростом порядкового номера элемента электроотрицательности увеличиваются внутри периода и уменьшаются внутри группы.

Атом не имеет четких границ (см. рис. 9.1, а). Радиус атома невозможно точно рассчитать, используя квантовую теорию, так как даже на больших расстояниях от ядра вероятность обнаружения связанного с ним электрона не равна нулю. Однако существуют экспериментальные способы измерения

Таблица 10.2

Электроотрицательности s- и p-элементов

						Н 2,2
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,50	N 3,04	O 3,44	К 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
К 0,82	Ca 1,0	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96

расстояний между ядрами соседних атомов. Эти расстояния используют для расчета атомных радиусов. Определенные таким способом радиусы зависят не только от природы атомов, но и от типа взаимодействия между ними, поэтому различают ковалентные и металлические радиусы, которые рассмотрены позднее, и радиусы Ван-дер-Ваальса.

Радиус атома по Ван-дер-Ваальсу — это половина кратчайшего расстояния, на которое могут сблизиться ядра двух одинаковых атомов, если они принадлежат разным молекулам.

Например, на рис. 10.4 показано кратчайшее расстояние между ядрами атомов хлора, принадлежащих разным молекулам.

Радиусы Ван-дер-Ваальса уменьшаются в периодах с ростом порядкового номера элемента и увеличиваются в группах (табл. 10.3). Причина этого заключается в уменьшении размеров внешних электронных орбиталей при росте заряда ядра в периоде. В группе радиусы Ван-дер-Ваальса увеличиваются из-за того, что с ростом номера элемента в подгруппе всегда увеличивается число экранирующих подуровней остова атома. Радиусы Ван-дер-Ваальса известны не для всех элементов.

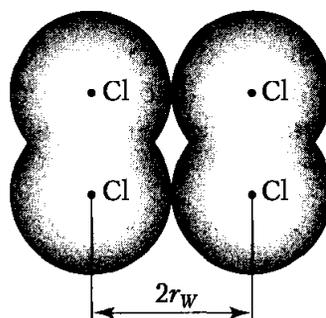


Рис. 10.4. Радиусы Ван-дер-Ваальса r_w атома хлора в молекуле Cl_2

Таблица 10.3

Радиусы Ван-дер-Ваальса для водорода и элементов 14–17-й групп

Атом	r_w , нм								
H	120	C	170	N	155	O	152	F	147
		Si	210	P	180	S	180	Cl	175
		Ge	—	As	200	Se	190	Br	185
		Sn	—	Sb	220	Te	206	I	198

10.4. Периодичность изменения общих химических свойств элементов

Общими химическими свойствами элементов будем называть такие свойства, которые проявляются ими во многих соединениях и являются обычными, типичными для них.

К числу общих свойств относят металличность или неметалличность элемента, его кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства и способность к участию в комплексообразовании.

Металлы и неметаллы. Понятие о металлической или неметаллической природе элемента является основным, так как оно очень тесно связано со всеми остальными общими химическими понятиями. Характерные свойства металлов и неметаллов показаны в табл. 10.4.

Количественно металличность и неметалличность определяются электроотрицательностью элемента. Чем ниже электроотрицательность, тем больше *электроположительность*, тем ярче выражены металлические свойства. И наоборот, чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее выражены его неметаллические свойства. Неметаллы образуют в правой верхней части периодической системы компактный «треугольник», состоящий из $1s$ - и части p -элементов:

				H	He	} s-элементы
B	C	N	O	F	Ne	
	Si	P	S	Cl	Ar	} p-элементы
		As	Se	Br	Kr	
			Te	I	Xe	
				At	Rn	

Таблица 10.4

Характерные свойства металлов и неметаллов

Металлы	Неметаллы
Металлический блеск, отсутствие окраски	Отсутствие блеска, наличие окраски
Пластичность в кристаллическом состоянии	Отсутствие пластичности, хрупкость в кристаллическом состоянии
Электрическая проводимость и теплопроводность	Электро- и теплоизоляционные свойства
В кристаллических солях, солеобразных соединениях и в водных растворах существуют в виде катионов (в низких степенях окисления)	В кристаллических солях, солеобразных соединениях и в водных растворах существуют в виде анионов
Образуют сильные или слабые основания (в низких степенях окисления)	Образуют сильные и слабые кислоты

Элементы бор В, кремний Si, мышьяк As, теллур Те и аstat At, лежащие на диагональной границе треугольника, иногда называют полуметаллами из-за их двойственных свойств.

В периодах с ростом порядкового номера элемента металличность уменьшается, неметалличность увеличивается. В группах металличность возрастает. Самым ярко выраженным металлом является цезий. Неметаллические свойства сильнее всего выражены у фтора.

Кислотно-основные свойства. Наиболее электроположительные металлы — щелочные — образуют самые сильные основания. Электроотрицательные элементы образуют сильные кислородсодержащие кислоты. Изменение кислотно-основных свойств по периоду хорошо видно на примере следующих соединений элементов третьего периода:

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
сильное основа- ние	слабое основание	амфотер- ное осно- вание	очень слабая кислота	слабая кислота	сильная кислота	очень сильная кислота

В периодах уменьшается способность к образованию оснований и растет способность к образованию кислот.

В группах электроположительных элементов нарастает сила оснований. Например, во 2-й группе Be(OH)₂ — амфотерное соединение, Ba(OH)₂ — сильное основание.

В группах электроотрицательных элементов нарастает сила бескислородных кислот. Например, в 16-й группе H₂O — амфолит, H₂Te — довольно сильная кислота.

Окислительно-восстановительные свойства. Наиболее электроположительные элементы, щелочные металлы являются самыми сильными восстановителями, наиболее электроотрицательные элементы проявляют свойства сильных окислителей. В периодах ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства элементов. Например, в третьем периоде восстановительная способность уменьшается в последовательности Na, Mg, Al, Si, P; окислительная способность растет в последовательности P, S, Cl. Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от числа проявляемых ими степеней окисления. В периодах число проявляемых элементами степеней окисления возрастает. Например, в третьем периоде Na проявляет три степени окисления, а Cl — семь (табл. 10.5).

В группах нарастает восстановительная способность и уменьшается окислительная. Например, во 2-й группе (Be, Mg,

Степени окисления элементов третьего периода

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
						+7	
					+6	+6	
				+5	+5	+5	
			+4	+4	+4	+4	
		+3	+3	+3	+3	+3	
	+2		+2	+2	+2	+2	
+1		+1	+1	+1	+1	+1	
0	0	0	0	0	0	0	0
-1*			-1	-1	-1	-1	
			-2	-2	-2		
			-3	-3			
			-4				

* *Примечание.* Впервые соль, содержащая анион Na^- , была получена в 1974 г. при взаимодействии натрия с криптаном (см. параграф 13.3).

Ca, Sr, Ba) самым сильным восстановителем является барий, в 17-й группе (F, Cl, Br, I) самый слабый окислитель — иод.

Комплексообразование. Способность к комплексообразованию (см. гл. 13) изменяется в периодах и группах, подчиняясь сложным периодическим закономерностям.

10.5. Периодическая система и распространенность химических элементов в природе

Распространенность и миграцию химических элементов в геосферах изучает наука *геохимия*. Геосферы — это концентрические оболочки Земли, различающиеся плотностью и химическим составом. К их числу относятся ядро, мантия, земная кора, гидросфера, атмосфера и магнитосфера. Земная кора и расположенная под ней часть верхней мантии Земли (субстрат) образуют литосферу. Глубина литосферы колеблется от 50 до 200 км. Область распространения жизни на Земле выделяют в особую оболочку — биосферу. В нее входят: нижняя часть атмосферы (тропосфера), гидросфера и верхняя часть литосферы. Особую роль в биосфере играет *живое вещество* — совокупность живых организмов, выраженная в единицах массы и энергии (определение В. И. Вер-

надского). Геохимическую деятельность живого вещества изучает *биогеохимия*.

Основоположниками геохимии были российские ученые В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман и норвежский ученый В. М. Гольдшмидт.

Распространенность химических элементов. Содержание каждого из химических элементов в геосферах установлено путем обобщения результатов огромного числа анализов образцов горных пород, речной, озерной, морской и океанической воды, воздуха, растительных и животных организмов. Проанализированы также метеориты и доставленные космическими аппаратами образцы лунного грунта. При помощи спектрального анализа изучен состав космических объектов: звезд, планет, астероидов, комет, межзвездного газа и пыли. В результате этой гигантской работы установлены кларки химических элементов.

Число, выражающее среднее содержание химического элемента на Земле в целом, в каждой из геосфер в отдельности, а также в живом веществе, называют *кларком*.

Известны кларки и для космических объектов: лунных пород, атмосферы Солнца и других звезд.

В. М. Гольдшмидт сформулировал **основной закон геохимии**.

Кларки химических элементов зависят от строения атомного ядра, а распределение элементов, обусловленное их миграцией, — от строения электронных оболочек.

В табл. 10.6 приведены кларки (массовые доли в %) 10 наиболее распространенных в литосфере элементов.

Таблица 10.6

Наиболее распространенные элементы литосферы

Элемент	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	H
Порядковый номер (число протонов в ядре)	8	14	13	26	20	12	11	19	22	1
Атомная масса наиболее распространенного изотопа	16	28	27	56	40	24	23	39	48	1
Кларк (массовая доля, %)	46,1	26,7	8,1	6,0	5,0	3,0	2,3	1,6	0,6	0,11

Из табл. 10.6 очевидно, что в литосфере преобладают элементы с небольшими атомными массами. Их называют легкими элементами. Из приведенных в таблице элементов самую большую атомную массу имеет железо. Все они располагаются в верхней части периодической системы: в периодах с первого по четвертый включительно. У большинства из них четное число протонов и нейтронов в атомном ядре. Высокими кларками отличаются элементы, у которых преобладают изотопы с атомными массами, кратными четырем.

Элементы с кларками менее 0,01–0,001% называют *редкими*. Если они при этом не образуют собственных минералов, а встречаются в виде примесей в минералах других элементов, их называют *редкими рассеянными* элементами.

Геохимическая классификация элементов. Особенности миграции химических элементов нашли отражение в их геохимической классификации. Наибольшее распространение получила классификация, предложенная В. М. Гольдшмидтом, который разделил все химические элементы на четыре группы.

Атмофильные элементы — благородные газы, водород и азот — присутствуют в виде атомов или двухатомных молекул в атмосфере и в этом состоянии непосредственно не взаимодействуют с другими элементами.

Литофильные элементы — кислород, кремний, алюминий, магний, галогены, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы — образуют горные породы земной коры (оксиды, силикаты, солеобразные минералы) и гидратированные ионы гидросферы. Все они обладают большим сродством к кислороду.

Халькофильные элементы — медь, серебро, цинк, кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, сурьма и др. — встречаются в сульфидных рудах. Все они обладают большим сродством к сере.

Сидерофильные элементы — железо, кобальт, никель, молибден, металлы семейства платины — преобладают в земном ядре в элементном состоянии.

Атмофильные элементы образуют 18-ю группу и входят в состав первого (водород и гелий) и второго (азот) периодов. Большая часть литофильных элементов находится в левой половине периодической таблицы (табл. 10.7), некоторые из них — в правой половине. Сидерофильные элементы расположены в середине таблицы. Справа от них находятся халькофильные элементы.

Макроэлементы и микроэлементы. В литосфере макроэлементами считаются те элементы, содержание которых превышает 1% (см. табл. 10.6). В живых организмах к макроэлементам относят те химические элементы, содержание которых превышает 0,1%. Макроэлементами в живом веществе являются: *кислород, водород, углерод, азот, кальций, сера, фосфор, калий, магний, железо*, кремний, натрий, хлор и алюминий. Их роль в живых организмах различна. Первые 10 элементов (их названия выделены в перечне курсивом) жизненно необходимы для животных и растений. Натрий и хлор, безусловно, нужны всем животным и полезны для некоторых видов растений. Биологические функции кремния и алюминия изучены недостаточно. Все макроэлементы живого вещества располагаются в верхней части периодической системы. Большинство из них входит в состав второго и третьего периодов.

Содержание микроэлементов в живом веществе значительно меньше, чем содержание макроэлементов. К числу жизненно необходимых микроэлементов для всех видов растений относят: бор, марганец, медь, молибден и цинк. Некоторые микроэлементы полезны только отдельным видам растений или микроорганизмов. К их числу принадлежат кобальт, мышьяк, бром, фтор, иод, литий, никель, рубидий, селен, стронций, титан, ванадий.

Животным и человеку для нормального роста и развития из микроэлементов необходимы: марганец, медь, цинк, кобальт, молибден, иод, фтор, селен.

Недостаток или избыток микроэлементов в почвах, водах, атмосфере, кормах и продуктах питания может служить причиной заболеваний растений, животных и человека, которые называют эндемическими заболеваниями или биогеохимическими эндемиями. Для предотвращения недостатка микроэлементов в почвах применяют микроудобрения. Для борьбы с эндемическими заболеваниями человека используют фторирование питьевой воды и введение соединений фтора в зубные пасты, иодирование поваренной соли, препараты, содержащие жизненно необходимые микроэлементы. В рационы сельскохозяйственных животных включают минеральную подкормку.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. По содержанию в живых организмах макроэлементами считают O, H, C, N, Ca, S, P, K, Mg, Fe. Назовите среди них *s*-, *p*- и *d*-эле-

менты. Проанализируйте распределение биогенных макроэлементов по периодам и группам периодической системы.

2. Запишите электронные и электронно-структурные формулы следующих атомов:

B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg

Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca

и сравните их. Объясните изменения физических свойств атомов в пределах каждого из рядов на основе электронного строения атомов. Что отличает Na, Mg, K, Ca, Ne и Ar от остальных элементов? Как связаны химические свойства элементов с их электронным строением?

3. Что позволяет считать некоторые элементы химическими аналогами? В чем проявляется близость химических свойств элементов-аналогов? Рассмотрите вопрос на примерах C—Si, N—P, O—S, F—Cl, Na—K, Mg—Ca. Для этого запишите и сравните электронные и электронно-структурные формулы перечисленных элементов.

4. Атомы щелочных металлов можно считать водородоподобными, так как их валентные оболочки имеют лишь по одному электрону. Почему первые энергии ионизации и энергии сродства к электрону у них меньше, чем у атома водорода? Почему I_1 и E у атомов галогенов гораздо больше, чем у атомов водорода и щелочных металлов?

Глава 11

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- типы и характеристики химической связи;
- основные положения метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей;

уметь

- оценивать степень ионности связи по разности относительных электроотрицательностей атомов элементов, образующих эту связь;
- связывать тип гибридизации электронных орбиталей атомов и геометрическую форму молекул;

владеть

- представлениями о проявлении химических связей в структуре веществ, находящихся в твердом состоянии.
-

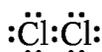
11.1. Типы и характеристики химической связи

Химическая связь — это взаимодействие атомов, приводящее к образованию молекул и кристаллов простых и сложных веществ и обеспечивающее их устойчивость.

Квантовая химия описывает химическую связь как результат электростатического взаимодействия между электронами валентных подуровней и положительно заряженными остовами атомов. Вещества, образующиеся благодаря возникновению химических связей, могут быть твердыми, жидкими и газообразными, они обладают широчайшим набором физических и химических свойств. Разнообразие строения и свойств химических соединений определяется особенностями свойств атомов и характером распределения электронной плотности между ними. Поэтому химические связи классифицируют по типу распределения электронной плотности.

Типы химических связей. Можно выделить следующие типы химических связей: ковалентная, ионная, полярная, координационная, металлическая, водородная.

Ковалентная связь образуется атомами одного и того же элемента, если каждый из них предоставляет для образования общих электронных пар неспаренные электроны своих валентных орбиталей. В результате обобществления двух электронов двух атомов возникает связывающая электронная пара. Электронная плотность связывающей пары имеет сгущение, располагающееся строго симметрично относительно связанных одинаковых атомов. Это сгущение стягивает положительно заряженные остовы атомов, энергия системы из двух атомов уменьшается, возникает связь. Чтобы отличить связывающую электронную пару, в графических формулах ее изображают двумя точками, расположенными между символами элементов, например Н : Н. Другие, несвязывающие, т.е. не участвующие в образовании связи, электронные пары атомов также изображают двумя точками, но их располагают не между символами элементов, а вблизи символа того атома, которому принадлежат несвязывающие электронные пары:



Ковалентная связь, осуществляемая одной электронной парой, называется *одинарной*.

В некоторых молекулах ковалентная химическая связь может образовываться не одной, а двумя или тремя электронными парами. В таких случаях говорят об образовании *кратной химической связи* (двойной или тройной). Например, в молекуле азота образуется тройная связь:

Три связывающие электронные пары



Ионная связь образуется противоположно заряженными ионами, притягиваемыми друг к другу электростатическими силами.

Так, электростатическое взаимодействие в вакууме катиона Na^+ и аниона Cl^- приводит к образованию существующей в парах двухатомной молекулы Na^+Cl^- . Взаимодействие этих молекул приводит к их конденсации и образованию

ионных кристаллов хлорида натрия NaCl. И в молекуле Na^+Cl^- , и в кристаллах NaCl почти не происходит обобществления электронов: атом натрия почти полностью отдает свой электрон атому хлора. Оба атома при этом приобретают устойчивые электронные конфигурации благородных газов.

Полярная связь является промежуточной между ковалентной и ионной. Сгущение электронной плотности между связанными полярной связью атомами смещено к более электроотрицательному из них. Другими словами, связывающая электронная пара в большей мере принадлежит более электроотрицательному атому. Полярные связи могут быть кратными.

Координационная связь в простейшем случае эквивалентна полярной связи, образуемой одной электронной парой. Ее отличие состоит лишь в механизме возникновения: она образуется, если один из атомов (донор) предоставляет для обобществления электронную пару, а второй (акцептор) — вакантную орбиталь, т.е. она является донорно-акцепторной.

Металлическая связь близка по природе к ковалентной, но отличается от нее тем, что обобществление электронов при ее образовании осуществляется сразу многими атомами.

Водородная связь является дополнительной связью атома водорода, уже входящего в состав соединения (см. параграф 14.4).

Характеристики химической связи. Важнейшие характеристики связи — это энергия, длина, степень ионности и направленность связи.

Энергия и длина связи. Любая молекула может образоваться из свободных атомов только при условии, что ее полная энергия меньше суммы полных энергий свободных атомов.

Сила, вызывающая образование химической связи, является равнодействующей сил притяжения и отталкивания. Силы притяжения начинают действовать между двумя произвольными атомами на расстояниях, в несколько раз превышающих их диаметры. Это силы взаимодействия валентных электронов одного из атомов с положительно заряженным остовом другого атома. Силы отталкивания проявляются на гораздо меньших расстояниях, чем силы притяжения, но они гораздо быстрее возрастают, так как обусловлены взаимодействием двух положительно заряженных атомных остовов.

Построим график зависимости полной энергии E системы из двух атомов от расстояния между ядрами этих атомов d (рис. 11.1, а). За начало координат примем ядро одного из

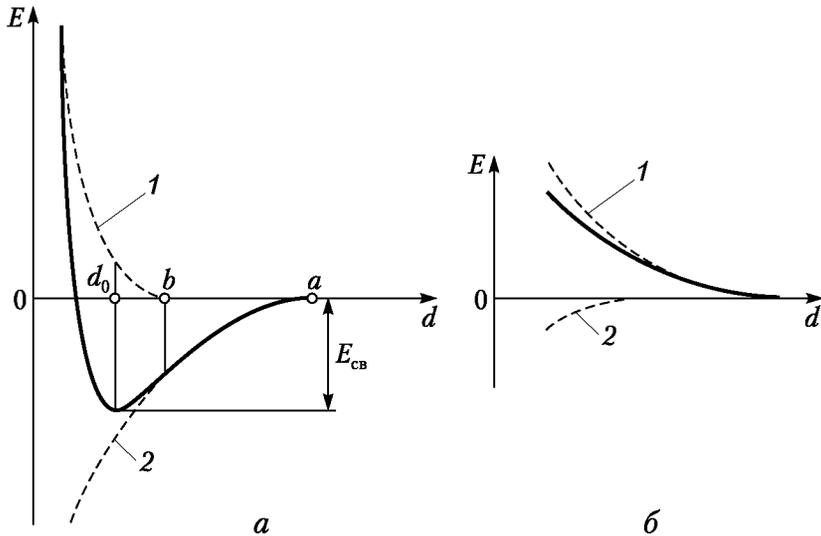


Рис. 11.1. Зависимость полной энергии E от межъядерного расстояния d между произвольными атомами:

- 1 — увеличение энергии системы в результате отталкивания;
- 2 — уменьшение энергии системы в результате притяжения

атомов и представим, что ядро второго атома приближается к нему по оси абсцисс. Полную энергию этой системы примем равной нулю при больших расстояниях между атомами. Пусть силы притяжения становятся заметными, когда ядро второго атома оказывается в точке a . Стягивая атомы, силы притяжения совершают работу и уменьшают E по мере сближения атомов на участке ab . Но, начиная с точки b , становятся заметными также и силы взаимного отталкивания электронных остовов, препятствующие слиянию атомов. Они постепенно возрастают при дальнейшем сближении атомов и на расстоянии d_0 между ядрами уравнивают силы притяжения. Межъядерное расстояние d_0 называется *длиной связи*. В точке d_0 кривая полной энергии E имеет минимум. Разность энергий, отвечающая минимуму кривой $E - d$, называется *энергией связи* $E_{св}$. При дальнейшем сближении атомов преобладающими становятся силы отталкивания, и полная энергия системы E резко возрастает.

Связь образуется только при наличии минимума на кривой $E - d$. Если при любых расстояниях между двумя атомами силы отталкивания между ними преобладают над силами притяжения, то кривая $E - d$ не имеет минимума (рис. 11.1, б) и связь не образуется.

Химическая связь отвечает наиболее энергетически выгодному состоянию системы из двух атомов. Она характери-

зуется экспериментально измеряемыми величинами — энергией связи $E_{\text{св}}$ и длиной связи d_0 .

Энергия химической связи — это минимальная энергия системы из двух атомов.

Длина химической связи — это расстояние между ядрами атомов, образующих данную связь.

Данное определение относится к *энергии образования связи*, которая всегда имеет отрицательные значения. Если же осуществить обратный процесс, т.е. разорвать химическую связь, и измерить затраченную на это энергию, то можно определить *энергию разрыва связи*, которая равна по абсолютной величине энергии образования связи, но в отличие от нее всегда имеет положительные значения. Например, энергия образования связи Н—Н равна -436 кДж/моль, а энергия разрыва этой связи составляет $+436$ кДж/моль.

Энергия и длина связи определяются природой взаимодействующих атомов.

Степень ионности связи. В двухатомной молекуле, состоящей из атомов разных химических элементов, осуществляется полярная химическая связь. Связывающая электронная пара смещена к атому более электроотрицательного элемента. В результате он приобретает небольшой отрицательный заряд q^- , а второй атом — равный ему по абсолютной величине положительный заряд q^+ . Такая молекула представляет собой *электрический диполь* и может быть охарактеризована *электрическим дипольным моментом*.

Электрический дипольный момент равен произведению положительного заряда диполя на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного полюса диполя к положительному:

$$\mu = ql, \quad (11.1)$$

где l — расстояние между зарядами.

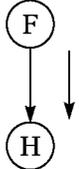
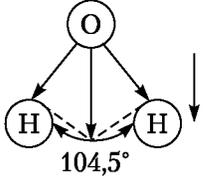
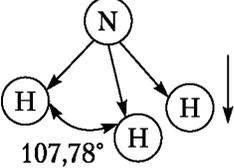
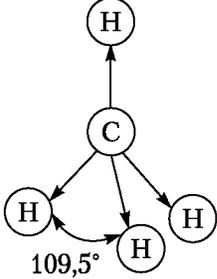
Дипольный момент молекулы и расстояние между зарядами, которое равно длине связи, можно определить экспериментально, и на этой основе вычислить значения *эффективных зарядов атомов q* .

В молекулах с чисто ковалентной связью H_2 , N_2 , O_2 и т.п. эффективные заряды атомов равны нулю. В молекулах, состоящих из атомов разных химических элементов, эффективные заряды не равны нулю, но не равны и расчетным заря-

дам, которые приписываются атомам, если химические связи рассматриваются как чисто ионные. (Расчетные заряды совпадают по числовому значению со степенями окисления, см. гл. 12.) Например, в молекуле HF, если ее рассматривать как ионное соединение, заряд атома фтора должен быть равен -1 , а заряд атома водорода $+1$. Рассчитанный же на основе экспериментальных данных эффективный заряд атома фтора равен $-0,42$, а заряд атома водорода $+0,42$ (табл. 11.1). Такие

Таблица 11.1

Электрические дипольные моменты молекул HF, H₂O, NH₃, CH₄ как векторные суммы дипольных моментов связей

Молекула*	Дипольный момент молекулы $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м**	Дипольный момент связи $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Эффективный заряд атома водорода	Степень ионности связи, %
	6,42	6,42	+0,42	42
	6,17	5,04	+0,33	33
	4,44	4,37	+0,27	27
	0	~1,33	+0,065	6,5

* Стрелками показаны направления дипольных моментов связей и молекул в целом.

** Единицей измерения электрического дипольного момента является Кл·м (кулон·метр).

значения эффективных зарядов атомов свидетельствуют о том, что в молекуле HF электронная плотность смещена в сторону атома F, но полной передачи электрона от атома H к атому F нет. Другими словами, химическая связь в молекуле фтороводорода является промежуточной по характеру распределения электронной плотности между чисто ионной и чисто ковалентной, т.е. *полярной связью*.

Для оценки вклада ионного и ковалентного механизмов в образование полярной связи можно воспользоваться значением эффективного заряда атома.

Степень ионности связи i равна отношению эффективно-го $q_{\text{эф}}$ и расчетного $q_{\text{расч}}$ зарядов атома:

$$i = \frac{q_{\text{эф}}}{q_{\text{расч}}} \cdot 100\%. \quad (11.2)$$

Степень ионности связи равна нулю в состоящих из одинаковых атомов молекулах с чисто ковалентными связями, например в H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , P_4 , S_8 , но нет молекул, в которых она равна 100%. Молекулы с чисто ионными связями не существуют.

Близкими к 100% степенями ионности обладают связи между самыми электроположительными и самыми электроотрицательными элементами. Это связи в молекулах галогенидов щелочных металлов, аналогичных существующей в парах молекуле LiF. Степень ионности этой связи равна 89%.

Большинство молекулярных соединений, например HF, H_2O , NH_3 , CH_4 , существующих при обычных температурах, имеют полярные связи. Наибольшей ионностью среди таких молекул обладает HF. Как показано в табл. 11.1, степень ионности связи H—F составляет 42%.

Если эффективные заряды неизвестны, то для очень приблизительной оценки степени ионности одинарных полярных связей можно воспользоваться зависимостью i от разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ атомов, образующих данную связь (рис. 11.2). Значение $\Delta\chi = 1,7$ соответствует степени ионности связи, равной 50%. Условно принимают, что связи с меньшей разностью электроотрицательностей являются преимущественно ковалентными, а с большей разностью — преимущественно ионными.

Аналогично электрическому дипольному моменту двухатомной молекулы можно описать электрический дипольный момент связи. Например, в молекуле H_2O каждая из связей O—H имеет свой дипольный момент, равный произведению

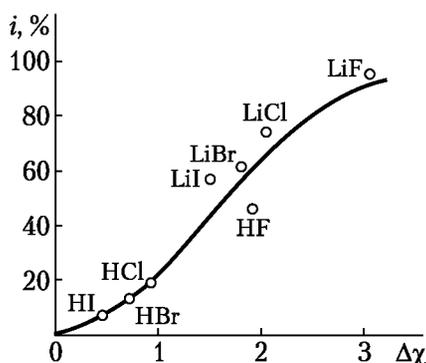


Рис. 11.2. Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ образующих ее атомов

эффективного заряда атома Н на расстояние между ядрами О и Н и направленный от ядра атома кислорода к ядру атома водорода.

Электрические дипольные моменты — векторные величины, поэтому дипольные моменты связей можно суммировать как векторы. В табл. 11.1 показано, как в результате суммирования векторов дипольных моментов связей О—Н формируется дипольный момент молекулы воды.

Если дипольный момент молекулы отличен от нуля, то молекула называется *полярной*.

Например, молекулы H_2O и NH_3 полярны, так как суммирование дипольных моментов связей О—Н и N—Н дает отличные от нуля дипольные моменты молекул. Молекула HF также полярна, так как в ней, как и в любой двухатомной молекуле, дипольные моменты молекулы и связи совпадают.

Если дипольный момент молекулы равен нулю, то молекула называется *неполярной*.

В молекуле CH_4 дипольные моменты связей направлены таким образом, что их векторная сумма равна нулю. В результате молекула CH_4 неполярна, хотя каждая из связей С—Н обладает дипольным моментом.

Направленность связей. Преимущественно ковалентные связи являются направленными. Направленность связей характеризуется *валентными углами* (углами между связями). Например, молекулы CH_4 , NH_3 , H_2O имеют строго определенные значения углов между связями. Точно так же строго определенными углами можно характеризовать любые кова-

лентные соединения. Различные экспериментальные методы нахождения валентных углов дают очень близкие результаты, валентные углы удается измерять с большой точностью.

Углы между преимущественно ковалентными связями и длины связей определяют строение многоатомных молекул и ионов, их структуру.

Полностью противоположными свойствами обладают преимущественно ионные связи. Им не свойственна ни направленность, ни насыщенность, так как кулоновское, электростатическое поле катионов и анионов направлено во все стороны (сферически симметрично) и его действие лишь ослабевает с расстоянием, но не исчезает и не насыщается.

Образование ионной молекулы Na^+Cl^- не исключает сильного кулоновского взаимодействия составляющих ее ионов с другими ионами. Поэтому в парах кристаллического хлорида натрия обнаруживаются трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , а также димеры Na_2Cl_2 и тримеры Na_3Cl_3 . Взаимное расположение ионов определяется их электростатическим взаимодействием. Так, трехатомные ионы Na_2Cl^+ и NaCl_2^- являются линейными, так как два катиона Na^+ и два хлорид-иона Cl^- стремятся в них занять положения наибольшего удаления друг от друга (рис. 11.3, *a* и *б*). По тем же причинам молекула Na_2Cl_2 имеет форму, показанную на рис. 11.3, *в*. Ненасыщенность и ненаправленность ионных связей проявляется

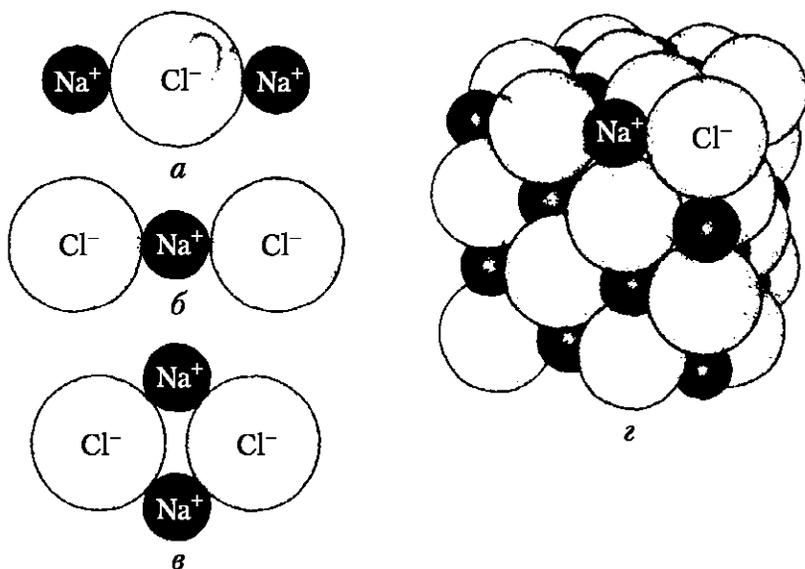


Рис. 11.3. Строение хлорида натрия:

a — трехатомный ион Na_2Cl^+ ; *б* — трехатомный ион NaCl_2^- ;
в — молекула Na_2Cl_2 ; *г* — ионный кристалл NaCl

и в образовании ионных кристаллических соединений, например хлорида натрия. В кристаллах NaCl каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака (рис. 11.3, з).

Строение и структуры соединений с ионными связями определяются электростатическими силами и размерами катионов и анионов.

11.2. Метод валентных связей

Основные положения. Основные положения метода валентных связей можно сформулировать следующим образом.

- Одинарная ковалентная химическая связь между двумя атомами образуется обобществленной электронной парой. Электронная пара — это два электрона, имеющие общую волновую функцию и отличающиеся значениями спинового квантового числа.

- Связывающая электронная пара образуется при обобществлении, «перекрывании» орбиталей двух взаимодействующих атомов. Перекрываться могут только орбитали валентных электронных уровней. Перекрывание атомных орбиталей приводит к образованию связи только при совпадении знаков волновых функций для перекрывающихся частей орбиталей. Электронные остовы атомов участия в образовании связи не принимают.

- Уменьшение энергии системы при образовании ковалентной химической связи вызвано действием сил электрической природы: остовы взаимодействующих атомов притягиваются к зоне повышенной электронной плотности, которая возникает в пространстве между ядрами при перекрывании электронных орбиталей. Чем больше перекрываются орбитали, тем прочнее связь и тем она короче.

Эти положения были сформулированы в результате решения уравнения Шрёдингера для молекулы водорода:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2} = \\ = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_{\text{п}}) \Psi, \end{aligned} \quad (11.3)$$

где x_1, y_1, z_1 — координаты первого электрона; x_2, y_2, z_2 — координаты второго электрона, остальные обозначения те же, что и в уравнении (9.3).

Впервые приближенное решение этого уравнения нашли в 1927 г. В. Гейтлер и Ф. Лондон, которые исходили из того, что

отличие уравнения (11.3) от уравнения (9.3) состоит в том, что оно описывает поведение сразу двух электронов, находящихся в поле двух ядер — протонов (рис. 11.4), а не одного электрона в поле одного ядра, как это было у атома водорода. При этом поведение двух электронов описывается одной общей для них волновой функцией Ψ . Потенциальная энергия E_{Π} суммируется из шести слагаемых, четыре из которых характеризуют электростатическое взаимодействие противоположно заряженных частиц — взаимное притяжение, а два других — взаимное отталкивание частиц с одинаковым знаком заряда:

$$E_{\Pi} = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{ab}} - \left[\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right]. \quad (11.4)$$

энергия отталкивания
энергия притяжения

Как и для атомов, каждое из решений уравнения Шрёдингера должно состоять из волновой функции Ψ и полной энергии E и определяться набором квантовых чисел. Однако даже для такой простой системы, какой является молекула водорода, чисто математическое решение уравнения Шрёдингера невозможно. Поэтому решают уравнение Шрёдингера путем подбора такой волновой функции, при подстановке которой в уравнение (11.3) получаются значения энергии связи $E_{\text{св}}$ и равновесного межъядерного расстояния d_0 , точно соответствующие экспериментальным значениям этих величин. Величины $E_{\text{св}}$ и d_0 можно определить, например, из спектров молекулы H_2 .

В. Гейтлер и Ф. Лондон предложили использовать в качестве приближенной общей волновой функции двух электронов молекулы H_2 линейную комбинацию (т.е. сумму или разность) произведений волновых функций двух атомов водорода:

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1). \quad (11.5)$$

Оба произведения включают в себя волновые функции двух независимых атомов водорода. Волновые функции $\Psi_a(1)$ и $\Psi_b(2)$, входящие в первое произведение, описывают ситуацию, когда электрон 1 принадлежит только ядру a , а электрон 2 — только ядру b . Волновые функции $\Psi_a(2)$ и $\Psi_b(1)$ получаются

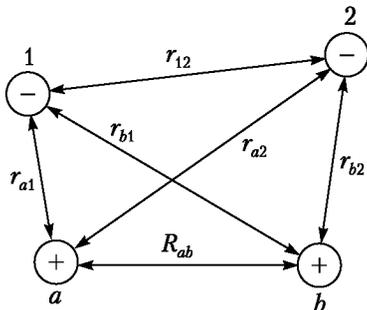


Рис. 11.4. Схематическое изображение молекулы водорода

в результате так называемого электронного обмена, т.е. они означают, что электрон 2 полностью переходит к ядру *a*, а электрон 1, наоборот, — к ядру *b*. Каждое из произведений в правой части уравнения (11.5) в отдельности не отражает реального состояния электронов в системе из двух сблизившихся атомов водорода. Так как различить электроны невозможно, в молекуле водорода вообще нельзя определить, какому же из двух ядер принадлежит каждый из электронов: оба электрона в равной мере принадлежат обоим ядрам. Это обобществление электронов в молекуле водорода и отражает волновая функция Гейтлера и Лондона.

Выражение (11.5) равноценно двум волновым функциям: Ψ_S , называемой *симметричной*, так как она не изменяется при замене электрона 1 на электрон 2, и Ψ_A , называемой *антисимметричной*, так как она при такой замене меняет свой знак:

$$\Psi_S = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1); \quad (11.6)$$

$$\Psi_A = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1). \quad (11.7)$$

Решение уравнения (11.3) с использованием волновой функции Ψ_S приводит к получению зависимости полной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ними. Эта зависимость изображена на рис. 11.5 кривой 2. Минимум этой кривой означает уменьшение полной энергии системы при сближении атомов, т.е. образование химической связи. Рассчитанные с помощью волновой функции Ψ_S энергия связи и равновесное межъядерное расстояние довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 11.2).

Волновая функция Ψ_S , общая для двух электронов, описывает *электронную пару*. В соответствии с принципом Паули эти электроны различаются значениями спиновых квантовых чисел, так как три других квантовых числа для одной и той же волно-

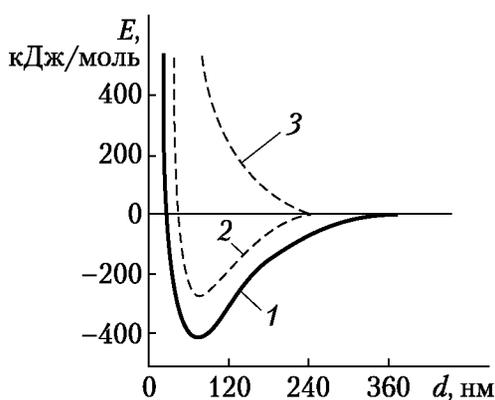


Рис. 11.5. Зависимость полной энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния:

1 — экспериментальная; 2 — рассчитанная с помощью функции Ψ_S ;
3 — рассчитанная с помощью функции Ψ_A

Результаты экспериментальных и теоретических определений энергии и длины связи в молекуле Н₂

Метод определения	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм
Спектроскопические эксперименты	432,07	74,116
Расчет Гейтлера и Лондона (1927)	303,0	86,9
Точный расчет волновой функцией из 50 членов (1951)	431,80 ± 1,20	74,127

вой функции совпадают. Отсюда можно сделать вывод: *образование химической связи за счет спаривания электронов возможно только тогда, когда взаимодействующие электроны имеют антипараллельные спины.*

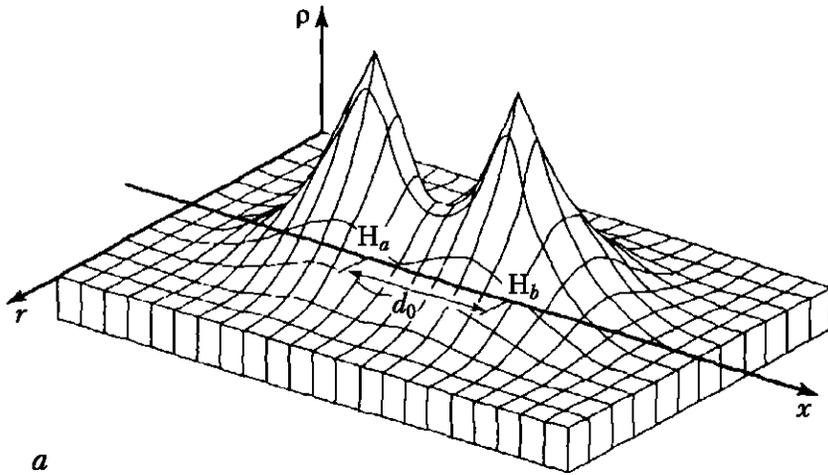
Позже для расчета молекулы водорода были использованы волновые функции, состоящие из нескольких десятков членов, посредством которых удалось гораздо точнее описать электронное облако молекулы Н₂. Одновременно было достигнуто весьма хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений (см. табл. 11.2) энергии и длины связи в этой молекуле, но главными слагаемыми Ψ_S в улучшенных расчетах неизменно остаются $\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)$, предложенные Гейтлером и Лондоном и символизирующие электронную пару.

Зависимость полной энергии системы от межъядерного расстояния, полученная при использовании волновой функции Ψ_A , изображена на рис. 11.5 кривой 3. На этой кривой отсутствует минимум. Это означает, что химическая связь образоваться не может, так как между атомами действуют только силы отталкивания. Волновая функция Ψ_A описывает систему из двух электронов с параллельными спинами. В соответствии с принципом Паули такая система не может быть устойчивой, электронные облака не перекрываются, а, наоборот, отталкиваются одно от другого.

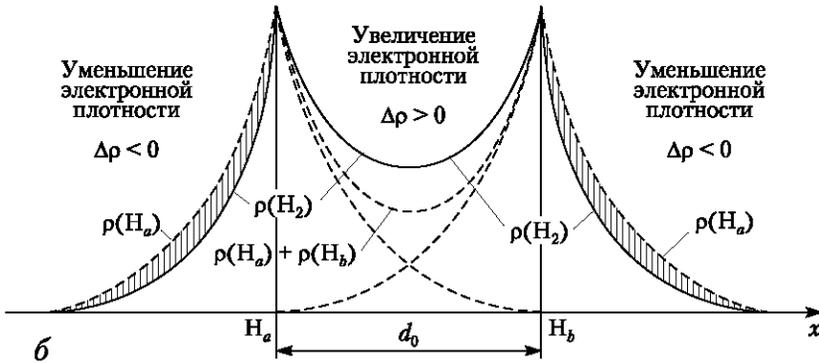
Л. Полинг, Дж. Слейтер и другие распространили этот метод на более сложные, чем Н₂, молекулы.

Молекула водорода. Распределение электронной плотности в молекуле водорода имеет принципиальное значение для теории ковалентной связи. На рис. 11.6 четырьмя способами представлены результаты точных квантовых расчетов молекулы Н₂. Рисунок 11.6, *a* — это трехмерная карта распределения электронной плотности ρ в координатах x, r , где x — ось, соединяющая ядра атомов водорода, r — расстояние от этой оси.

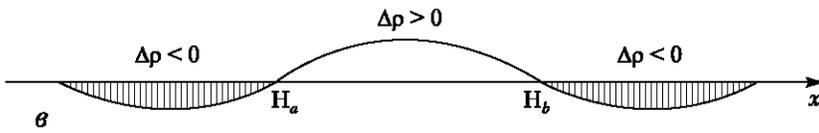
На рис. 11.6, *б* показано вертикальное сечение этой карты по оси x . Сплошная линия изображает электронную плотность молекулы водорода $\rho(\text{H}_2)$, а штриховые линии слева и справа от ядер атомов — электронные плотности $\rho(\text{H}_a)$ и $\rho(\text{H}_b)$ каждого из атомов, не образующих друг с другом связь, но сблизившихся на длину



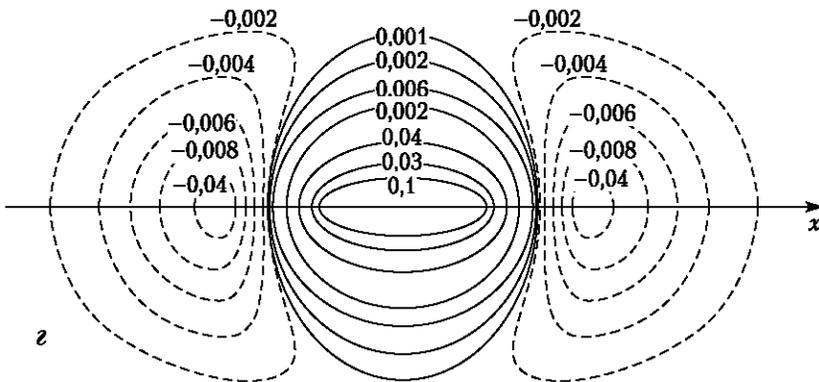
a



б



в



г

Рис. 11.6. Распределение электронной плотности в молекуле водорода:

a — трехмерная карта электронной плотности молекулы водорода; *б* — сечение карты по оси *x*; *в* — разность электронных плотностей; *г* — контурная диаграмма разности электронных плотностей

связи d_0 . Между ядрами штриховой линией показана сумма электронных плотностей несвязанных атомов $\rho(H_a) + \rho(H_b)$. В средней точке связи электронная плотность молекулы $\rho(H_2)$ существенно больше, чем сумма плотностей несвязанных атомов. Это говорит о том, что *при образовании химической связи возникает область повышенной электронной плотности между ядрами атомов.*

На рис. 11.6, в изображена разность электронных плотностей молекулы водорода и несвязанных атомов

$$\Delta\rho = \rho(H_2) - [\rho(H_a) + \rho(H_b)].$$

Эта кривая наглядно показывает, что между ядрами возникает избыток, сгущение электронной плотности, а с обеих сторон от ядер электронная плотность уменьшается.

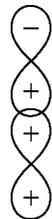
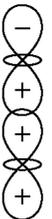
На рис. 11.6, г разность электронных плотностей передана в виде контурной диаграммы. Здесь линии соединяют точки с равными значениями $\Delta\rho$. Сплошные линии соответствуют положительным значениям $\Delta\rho$: они охватывают область сгущения электронного облака. Штриховые линии отвечают отрицательным значениям $\Delta\rho$: они показывают, где электронная плотность в молекуле меньше, чем в несвязанных атомах.

Рисунок 11.6 наглядно показывает, что *физическая причина электростатического стягивания ядер двух атомов водорода и образования ковалентной связи Н—Н заключается в убыли электронной плотности по обеим сторонам от ядер и ее увеличении в области между ядрами.* Любая другая одинарная ковалентная связь имеет аналогичную картину распределения электронной плотности.

Кратные связи. Если два атома обобществляют две или три электронные пары, то образуется кратная (двойная или тройная) связь. При образовании кратных связей электронные облака могут перекрываться разными способами.

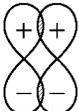
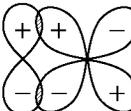
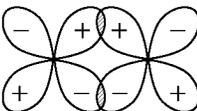
Если перекрывание атомных орбиталей происходит на межъядерной оси, то образуется сигма-связь (σ -связь).

Варианты перекрывания атомных орбиталей, приводящие к образованию σ -связи, таковы.

Атомные орбитали	s, s	s, p	p, p	s, d	p, d
Символ σ -связи	$\sigma_{s,s}$	$\sigma_{s,p}$	$\sigma_{p,p}$	$\sigma_{s,d}$	$\sigma_{p,d}$
Схема перекрывания					

Если перекрывание атомных орбиталей происходит по обе стороны от межъядерной оси, то образуется пи-связь (π -связь).

Вариантов образования π -связей немного:

Атомные орбитали	p, p	p, d	d, d
Символ π -связи	$\pi_{p,p}$	$\pi_{p,d}$	$\pi_{d,d}$
Способ перекрывания			

π -связи не образуются, если между взаимодействующими атомами нет σ -связи. Иными словами, π -связи могут быть лишь в молекулах с двойными и тройными связями. Например, в молекуле N_2 тройная связь включает одну $\sigma_{p,p}$ и две $\pi_{p,p}$ -связи. Между σ - и π -связями есть очень существенное различие. Оно состоит в том, что вокруг σ -связи возможно практически свободное осевое вращение (рис. 11.7, а). Напротив, вращение вокруг π -связи невозможно, так как каждая π -связь имеет две области перекрывания, и осевое вращение привело бы к исчезновению перекрывания и связи (рис. 11.7, б).

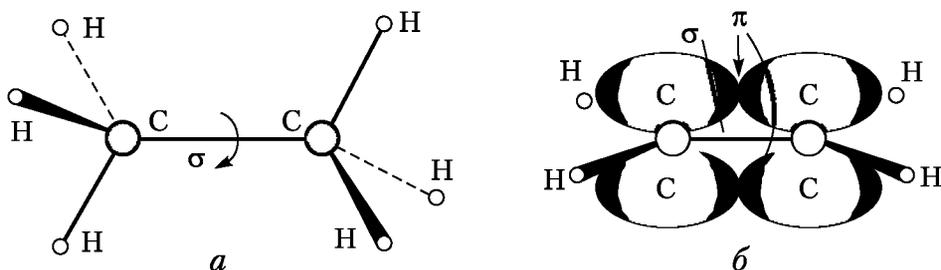
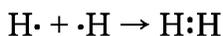


Рис. 11.7. Свободное вращение вокруг оси одинарной σ -связи в молекуле этана (а) и невозможность вращения вокруг оси двойной связи в молекуле этилена (б)

Валентность. В методе валентных связей валентность атома элемента определяется числом его химических связей в соединении. При этом учитывают связи, образованные как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизмам.

При образовании химической связи по *обменному механизму* каждый из взаимодействующих атомов предоставляет по одному неспаренному электрону для образования связывающей электронной пары. Так образуется, например, молекула водорода:



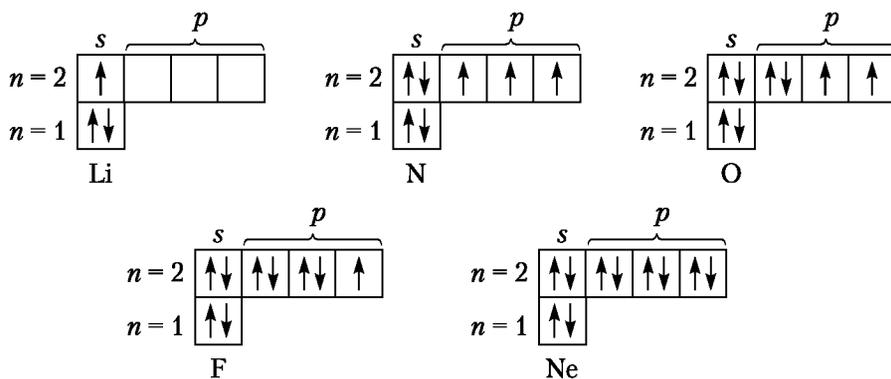
При определении числа химических связей, которые атом элемента может образовывать по обменному механизму, следует учитывать, что при переходе атома в возбужденное состояние число его неспаренных электронов может увеличиваться в результате разделения некоторых электронных пар и перехода электронов на более высокие энергетические подуровни. Если энергия, затраченная на возбуждение атома, не очень велика, то она может компенсироваться энергией образующейся химической связи, и возбужденное состояние атома стабилизируется. Небольшими затратами энергии сопровождаются переходы электронов на более высокие подуровни внутри одного и того же энергетического уровня. Переходы электронов с подуровней одного энергетического уровня на подуровни другого могут требовать больших затрат энергии. Поэтому возбужденные состояния атомов, возникающие в результате таких переходов у элементов первых трех периодов, не могут стабилизироваться химической связью.

Определим валентности атомов элементов первого и второго периодов в основном и возбужденном состояниях.

Атом водорода имеет единственный электрон, поэтому его валентность всегда равна единице¹.

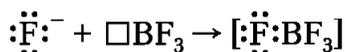
В атоме гелия два электрона занимают 1s-орбиталь. Переход одного из этих электронов на более высокий энергетический уровень требует больших затрат энергии, поэтому атом гелия является химически инертным.

Валентности атомов лития, азота, кислорода, фтора, неона равны числу неспаренных электронов в основном состоянии, так как разделение любой из электронных пар в этих атомах возможно только при переходе электрона на новый, более высокий энергетический уровень:



¹ Водородные связи атома Н не учитывают, так как они во много раз слабее обычных химических связей водорода.

Атом бора образует молекулу фторида бора BF_3 за счет перекрывания электронных орбиталей, занятых в возбужденном состоянии неспаренными электронами, с электронными орбиталями фтора. При этом у атома бора сохраняется одна вакантная орбиталь, за счет которой по донорно-акцепторному механизму может образоваться четвертая химическая связь:



Гибридизация атомных орбиталей и геометрия молекул.
Геометрия молекулы — это взаимное пространственное расположение ее атомов, которое определяется длинами связей и валентными углами. От геометрии молекулы зависят физические и химические свойства вещества. Представления метода валентных связей позволяют объяснить геометрию многих молекул. Например, элементы 16-й группы в основном состоянии имеют по два неспаренных p -электрона. Вследствие электростатического отталкивания два p -облака всегда располагаются перпендикулярно друг другу (рис. 11.8, *a*). При образовании молекул водородных соединений H_2S , H_2Se , H_2Te p -облака атомов элементов 16-й группы перекрываются с s -облаками атомов водорода, образуя две ковалентные связи, угол между которыми близок к 90° . Исключение

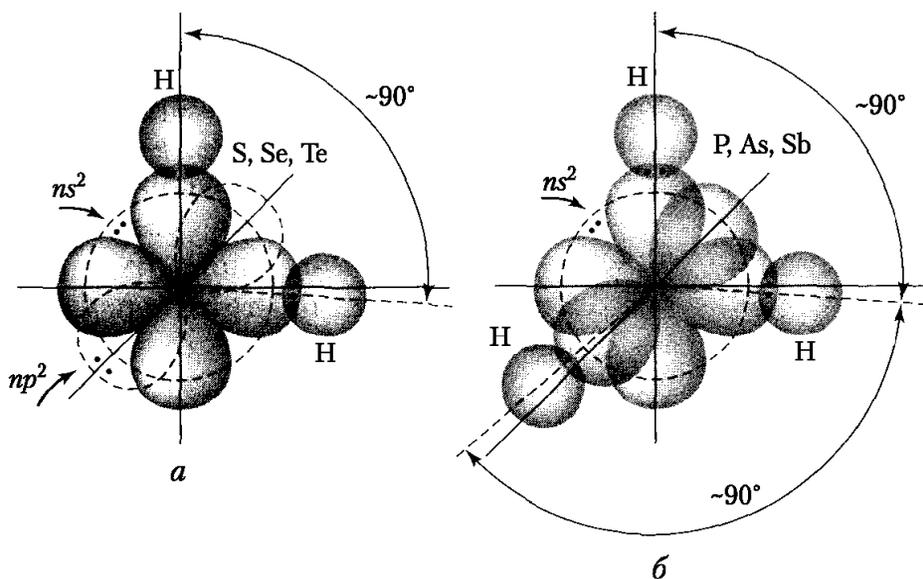


Рис. 11.8. Схема перекрывания электронных облаков в молекулах соединений водорода:

a — с серой, селеном, теллуром; *б* — с фосфором, мышьяком и сурьмой; пунктирными линиями изображены орбитали ns и np , на которых находятся несвязывающие электронные пары

**Углы между связями в молекулах водородных соединений
элементов 14-й, 15-й и 16-й групп**

14-я группа		15-я группа		16-я группа	
Формула	Угол между связями, град	Формула	Угол между связями, град	Формула	Угол между связями, град
H ₂ O	104,5	NH ₃	107,78	CH ₄	109,5
H ₂ S	92,2	PH ₃	93,3	SiH ₄	109,5
H ₂ Se	97,0	AsH ₃	91,6	GeH ₄	109,5
H ₂ Te	88,5	SbH ₃	91,3	SnH ₄	109,5

составляет молекула воды, у которой угол НОН равен 104,5° (табл. 11.3).

Из рис. 11.8, б очевидно, что близки к 90° и углы в молекулах водородных соединений элементов 15-й группы (PH₃, AsH₃, SbH₃), что хорошо согласуется с взаимным расположением трех *p*-орбиталей, занятых неспаренными электронами. И в этой группе есть исключение. Это молекула аммиака, у которой углы HNH равны 107,78° (см. табл. 11.3).

Труднее объяснить с помощью метода валентных связей геометрию молекул, образуемых водородом с элементами 14-й группы. Атомы этих элементов в возбужденном состоянии имеют по четыре неспаренных электрона: один на *s*-орбитали и три на *p*-орбиталях. При образовании гидридов CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄ возникают четыре ковалентные связи. Три из них должны быть *s-p*-связями, образованными за счет перекрывания *p*-облаков элементов 14-й группы и *s*-облаков атомов водорода. Эти связи должны иметь равную длину, энергию и располагаться под углами 90° друг к другу. Четвертая связь должна осуществляться за счет перекрывания *s*-облака атома углерода и *s*-облака атома водорода. В результате этого перекрывания должна образовываться связь, отличающаяся от трех других длиной и энергией и расположенная к любой из *s-p*-связей под углом около 125°. Однако точно установлено, что молекулы водородных соединений элементов 14-й группы имеют форму тетраэдра с углом между связями 109,5°, причем все связи равноценны по длине и энергии.

Таким образом, структуру молекул водородных соединений элементов 14-й группы, воды, аммиака и многих других молекул невозможно объяснить исходя только из положений метода валентных связей. Для объяснения геометрии

этих молекул привлекается концепция *гибридизации атомных орбиталей*. Суть этой концепции заключается в том, что *атомные орбитали могут геометрически видоизменяться и смешиваться друг с другом таким образом, чтобы обеспечить наибольшее перекрывание с орбиталями других атомов и, следовательно, наибольший выигрыш энергии*. Это достигается в том случае, если вместо орбиталей, имеющих разные формы и энергию, появляются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали, представляющие собой линейные комбинации исходных атомных орбиталей.

Число гибридных орбиталей равно суммарному числу исходных орбиталей.

sp-гибридизация. Рассмотрим в качестве примера гибридизацию одной *s*-орбитали и одной *p*-орбитали атома бериллия Be.

Составим гибридные волновые функции из атомных *s*- и *p*-волновых функций:

$$\begin{aligned}\Psi_{s+p} &= \Psi_s + \Psi_p; \\ \Psi_{s-p} &= \Psi_s - \Psi_p.\end{aligned}\tag{11.9}$$

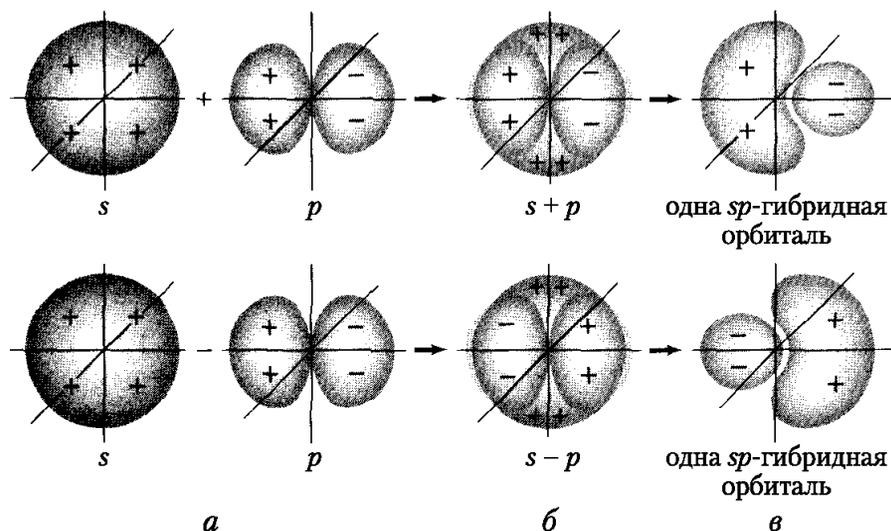


Рис. 11.9. Графическое изображение образования двух гибридных *sp*-орбиталей в результате линейной комбинации *s*- и *p*-орбиталей:

a — негибридизованные *s*- и *p*-орбитали одного и того же атома, для наглядности показанные раздельно; *б* — те же негибридизованные орбитали в том виде, как они располагаются относительно ядра атома (обратите внимание на знак волновой функции); *в* — две *sp*-гибридные орбитали одного и того же атома, для наглядности показанные раздельно

Графически линейную комбинацию s - и p -орбиталей можно изобразить схемой, приведенной на рис. 11.9.

Два образующихся гибридных электронных sp -облака имеют асимметричную форму, которая обеспечивает большее перекрывание с электронными облаками других атомов, чем перекрывание, возникающее с участием чистых негибридизованных s - и p -облаков. Тем самым гибридизация электронных облаков приводит к выигрышу энергии в результате образования более прочных химических связей. Этот выигрыш в энергии покрывает и затраты энергии на гибридизацию.

Два гибридных sp -облака в результате взаимного отталкивания располагаются относительно ядра атома таким образом, что угол между ними составляет 180° (рис. 11.10).

Молекулы состава $AХ_2$, где A — центральный атом с sp -гибридизацией электронных орбиталей, имеют линейную конфигурацию.

Ядра всех взаимодействующих атомов располагаются на одной прямой. В рассматриваемом примере атом A — это атом Be , а атомы X — это атомы Cl , молекула $BeCl_2$ имеет линейную конфигурацию (рис. 11.11). Линейную конфигурацию вследствие sp -гибридизации валентных электронных орбиталей центрального атома имеют также молекулы $BeBr_2$, $Be(CH_3)_2$, $ZnCl_2$, CO_2 и ряд других.

sp^2 -гибридизация. Рассмотрим гибридизацию одной s -орбитали и двух p -орбиталей. В этом случае в результате линейной комбинации трех исходных орбиталей возникают три гибридные sp^2 -орбитали. Они располагаются в одной

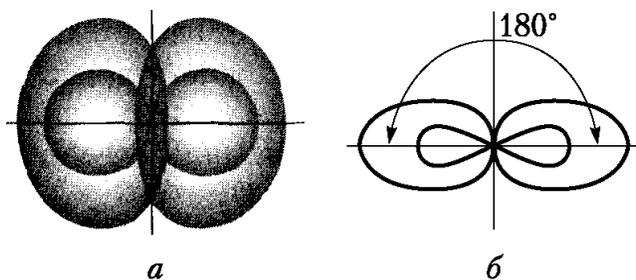


Рис. 11.10. Взаимное расположение в пространстве двух sp -орбиталей одного атома:

a — поверхности, охватывающие области пространства, где вероятность пребывания электрона составляет 90%; b — условное изображение

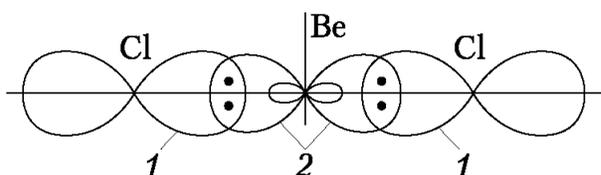


Рис. 11.11. Трехатомная линейная молекула BeCl_2 :

1 — $3p$ -орбитали хлора; 2 — две sp -гибридные орбитали бериллия

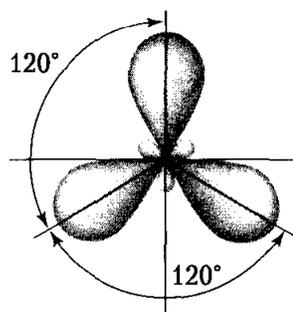


Рис. 11.12. Взаимное расположение в пространстве трех sp^2 -гибридных орбиталей

плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 11.12). Такая гибридизация характерна для многих соединений бора, который, как было показано выше, имеет в возбужденном состоянии три неспаренных электрона: один s - и два p -электрона. При перекрывании sp^2 -орбиталей атома бора с орбиталями других атомов образуются три связи, равноценные по длине и энергии. Углы между связями равны 120° .

Молекулы состава AX_3 с sp^2 -гибридизацией валентных орбиталей центрального атома А имеют форму плоского треугольника (плоскую тригональную конфигурацию).

Этот тип гибридизации имеет место в атомах бора в молекулах BF_3 и BCl_3 , в атомах углерода и азота в анионах CO_3^{2-} , NO_3^- .

sp^3 -гибридизация. Очень большое распространение имеют молекулы, в которых центральный атом содержит четыре sp^3 -орбитали, образующиеся в результате линейной комбинации одной s -орбитали и трех p -орбиталей. Четыре sp^3 -орбитали располагаются под углом $109,5^\circ$ друг к другу. Они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома (рис. 11.13, а).

Молекулы состава AX_4 с sp^3 -гибридизацией валентных орбиталей центрального атома А имеют форму тетраэдра.

Образование четырех равноценных химических связей за счет перекрывания sp^3 -орбиталей с орбиталями других атомов характерно для атома углерода в молекулах CH_4 , CF_4 , CCl_4 и во многих органических соединениях. Тетраэдрическую

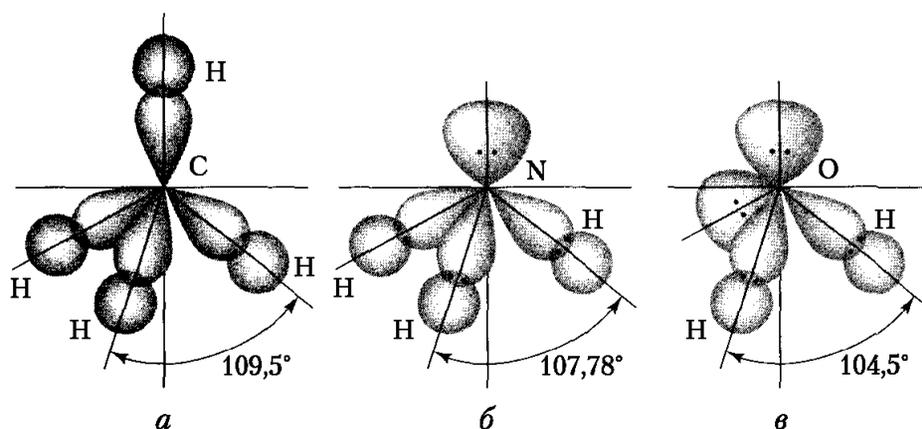


Рис. 11.13. Влияние несвязывающих электронных пар на геометрию молекул:

a — метан, несвязывающих электронных пар нет; *б* — аммиак, одна несвязывающая электронная пара; *в* — вода, две несвязывающие пары

структуру имеют также молекулы других соединений элементов 14-й группы, например SiH_4 , GeH_4 , SiF_4 , SiBr_4 , GeCl_4 и т.п.

Неподеленные электронные пары гибридных орбиталей. Во всех рассмотренных примерах гибридные орбитали были заселены неспаренными электронами. Однако нередки случаи, когда гибридная орбиталь занята несвязывающей электронной парой. Это оказывает влияние на геометрию молекул. Поскольку несвязывающая электронная пара испытывает воздействие ядра только своего атома, а связывающие пары находятся под действием двух ядер, несвязывающая электронная пара находится ближе к ядру, чем связывающие. В результате этого несвязывающая электронная пара сильнее отталкивает связывающие электронные пары, чем те отталкивают друг друга. Графически для наглядности бóльшую отталкивающую силу, действующую между несвязывающей электронной парой и связывающими электронными парами, можно изобразить бóльшим по объему электронным облаком несвязывающей пары.

Например, в молекуле аммиака NH_3 центральный атом азота имеет четыре гибридные sp^3 -орбитали. Три из них перекрываются с негибридизованными s -орбиталями трех атомов водорода с образованием связей $\text{N}-\text{H}$. Четвертая гибридная орбиталь занята несвязывающей электронной парой (рис. 11.13, б). Она сильно отталкивает электронные пары связей $\text{N}-\text{H}$, поэтому валентные углы $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ сокращаются до $107,78^\circ$ по сравнению со $109,5^\circ$, характерными для правильного тетраэдра. Молекула NH_3 имеет форму пирамиды.

Еще большее отталкивание испытывают связывающие электронные пары в молекуле воды, где у атома кислорода имеются две несвязывающие электронные пары. В результате этого угол Н—О—Н в молекуле воды равен $104,5^\circ$ (рис. 11.13, в). Молекула H_2O имеет угловую форму.

Если несвязывающая электронная пара в результате образования донорно-акцепторной связи превращается в связывающую, то силы отталкивания между этой новой связью и другими связями в молекуле становятся одинаковыми, выравниваются и углы между связями. Это происходит, например, при образовании катиона аммония из молекулы аммиака.

Участие в гибридизации d -орбиталей. Если энергии орбиталей одного из d -подуровней атома не очень сильно отличаются от энергий s - и p -орбиталей, то d -орбитали также могут участвовать в гибридизации. Самым распространенным типом гибридизации с участием d -орбиталей является sp^3d^2 -гибридизация, в результате которой образуются шесть равноценных по форме и энергии гибридных облаков (рис. 11.14, а), направленных к вершинам октаэдра, в центре которого находится ядро атома. Октаэдр (рис. 11.14, б) — правильный восьмигранник. Все ребра в нем равной длины, все грани — правильные треугольники.

Молекулы состава AX_6 с sp^3d^2 -гибридизацией электронных орбиталей центрального атома А имеют форму правильного октаэдра.

В качестве примера можно привести молекулу гексафторида серы SF_6 .

Реже встречается sp^3d -гибридизация, в результате которой образуются пять гибридных облаков (рис. 11.15, а), направ-

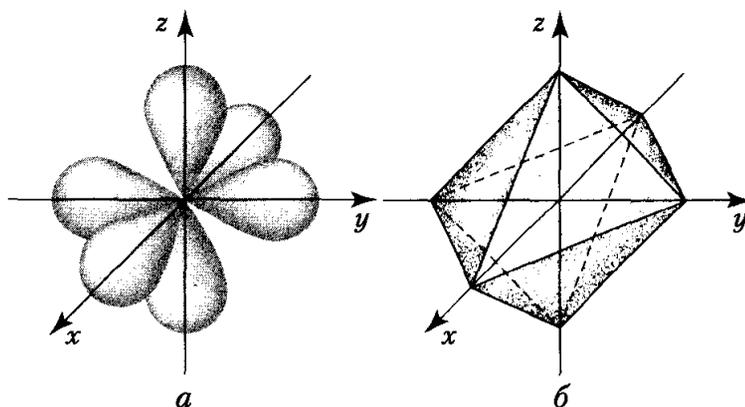


Рис. 11.14. sp^3d^2 -гибридизация

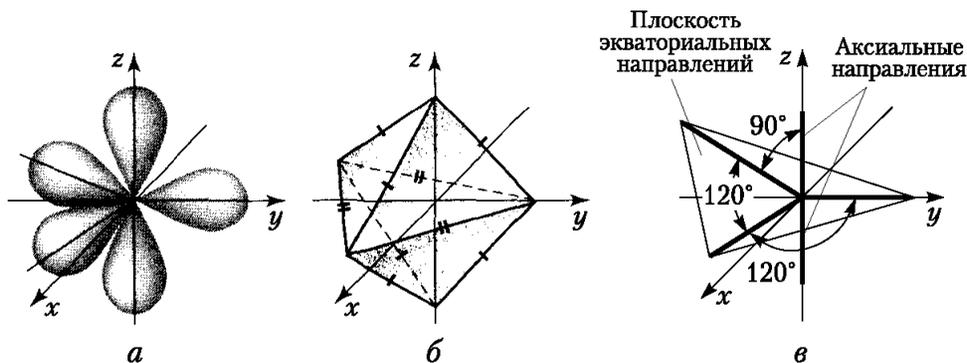


Рис. 11.15. sp^3d -гибридизация

ленных к вершинам тригональной бипирамиды (рис. 11.15, б). Тригональная бипирамида — это две равнобедренные пирамиды, соединенные общим основанием — равносторонним треугольником. Полуштрихами на рис. 11.15, б отмечены ребра равной длины. Геометрически и энергетически sp^3d -гибридные орбитали неравноценны: три экваториальные орбитали направлены к вершинам треугольника, а две аксиальные — вверх и вниз перпендикулярно плоскости треугольника (рис. 11.15, в). Углы между экваториальными орбиталями равны 120° , как при sp^2 -гибридизации. Углы между аксиальной и любой из экваториальных орбиталей имеют другую градусную меру, они равны 90° . Соответственно этому химические связи, которые образуются с участием экваториальных орбиталей, отличаются по длине и по энергии от связей, в образовании которых участвуют аксиальные орбитали.

Молекулы состава AX_5 с sp^3d -гибридизацией электронных орбиталей центрального атома А имеют форму тригональной бипирамиды.

В качестве примера можно привести молекулу пентафторида фосфора PF_5 , в которой аксиальные связи имеют длину 214 пм, а длина экваториальных связей 202 пм.

11.3. Метод молекулярных орбиталей

Основное положение. Этот метод предполагает, что при образовании химической связи из атомных орбиталей (АО) возникают молекулярные орбитали (МО). Условием образования химической связи в методе молекулярных орбиталей является уменьшение энергии системы атомов при переходе электронов с атомных на молекулярные орбитали.

Разница между атомной и молекулярной орбиталями заключается в том, что атомная орбиталь принадлежит ядру одного атома, и поэтому является одноцентровой орбиталью, а молекулярная орбиталь принадлежит сразу двум или нескольким ядрам, и поэтому является двух- или гораздо чаще многоцентровой орбиталью. Центрами молекулярных орбиталей являются ядра атомов молекулы. Таким образом, электроны, находящиеся на молекулярных орбиталях, обобществляются двумя, тремя или всеми атомами молекулы, а не только двумя соседними атомами, как это предполагает метод валентных связей. Молекулу в методе молекулярных орбиталей рассматривают как единую частицу, электронное строение которой подобно электронному строению многоэлектронного атома. Волновая функция и энергия каждой молекулярной орбитали так же, как и атомных орбиталей, определяются значениями молекулярных квантовых чисел.

Для построения молекулярных орбиталей обычно пользуются *линейной комбинацией атомных орбиталей* (ЛКАО), т.е. волновую функцию молекулярной орбитали представляют как алгебраическую сумму двух или нескольких атомных волновых функций. В качестве простейшего примера ЛКАО рассмотрим построение молекулярных орбиталей молекулы водорода из атомных $1s$ -орбиталей, принадлежащих атомам водорода H_a и H_b . При линейной комбинации двух атомных волновых функций Ψ_a и Ψ_b получаются две молекулярные волновые функции:

$$\Psi = \Psi_a + \Psi_b; \quad (11.10)$$

$$\Psi^* = \Psi_a - \Psi_b. \quad (11.11)$$

Молекулярная волновая функция Ψ , образуемая в результате сложения атомных волновых функций, описывает *связывающую молекулярную орбиталь* (рис. 11.16, *a*). Для связывающей молекулярной орбитали характерна большая вероятность обнаружения электронов в пространстве между ядрами (рис. 11.17, *a*). Когда электроны находятся в межъядерном пространстве, действуют силы взаимного притяжения между электронами и ядрами, в результате чего энергия системы уменьшается. Таким образом, при нахождении электронов на связывающей молекулярной орбитали полная энергия системы из двух атомов становится меньшей, чем при нахождении электронов на исходных атомных орбиталях. На энергетической диаграмме (рис. 11.18) это отражено тем, что связывающая

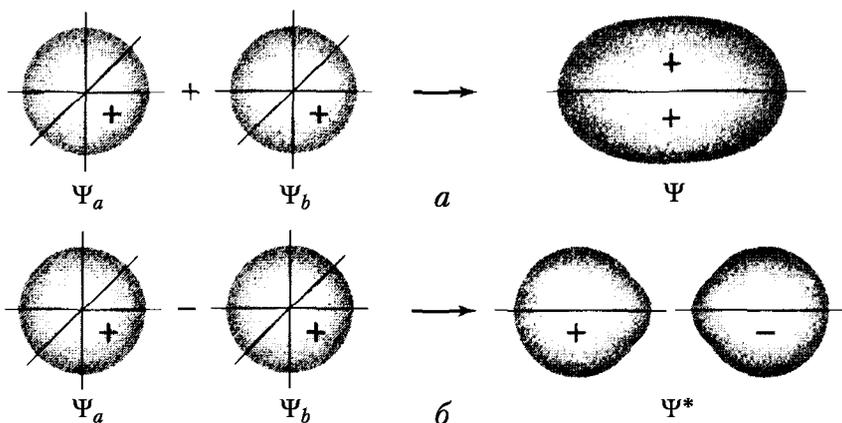


Рис. 11.16. Образование связывающей Ψ и разрыхляющей Ψ^* молекулярных σ -орбиталей:

a — в результате сложения двух атомных $1s$ -орбиталей;
б — в результате вычитания двух атомных $1s$ -орбиталей

орбиталь располагается ниже соответствующих атомных орбиталей.

Молекулярная волновая функция Ψ^* , образуемая в результате взаимного вычитания атомных волновых функций, описывает *разрыхляющую молекулярную орбиталь* (рис. 11.16, б). Для разрыхляющей орбитали характерна малая вероятность нахождения электронов в пространстве между ядрами (рис. 11.17, б). Поэтому при пребывании электронов на разрыхляющей орбитали увеличиваются силы отталкивания между ядрами, в результате чего энергия системы возрастает. На энергетической диаграмме разрыхляющая орбиталь находится выше соответствующих атомных орбиталей (см. рис. 11.18).

Итак, в результате линейной комбинации двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая.

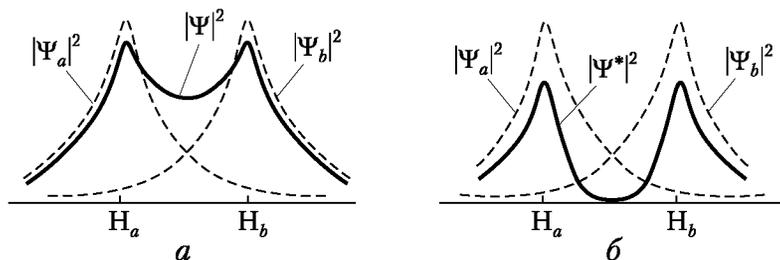


Рис. 11.17. Вероятность нахождения электрона на молекулярных орбиталях $|\Psi|^2$ и $|\Psi^*|^2$ орбиталей в зависимости от межъядерного расстояния:

a — на связывающей молекулярной орбитали $|\Psi|^2$;
б — на разрыхляющей $|\Psi^*|^2$ молекулярной орбитали

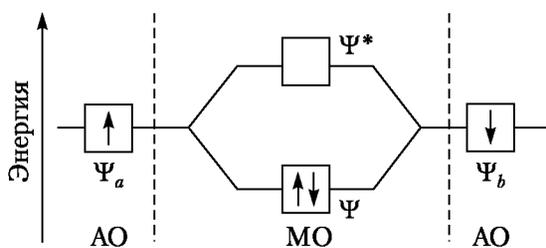


Рис. 11.18. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей (МО) молекулы водорода из атомных орбиталей (АО) двух атомов водорода

Молекулярные орбитали обозначают греческими буквами: σ , π , δ . После символов молекулярных орбиталей записывают символы атомных орбиталей, участвующих в образовании данной молекулярной орбитали. Например, молекулярные орбитали, образующиеся в результате линейной комбинации двух $1s$ -орбиталей, обозначаются так: $\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$.

Последовательность заполнения молекулярных орбиталей электронами определяется, как и в атомах, принципом минимума энергии: сначала заполняется та орбиталь, которой соответствует наиболее низкая энергия, затем — орбитали с большими значениями полной энергии. Максимальное число электронов на любой молекулярной орбитали определяется, как и в атоме, принципом Паули. В соответствии с этим принципом в молекуле водорода оба электрона находятся на связывающей орбитали. Так как нахождение электронов на связывающей орбитали приводит к уменьшению энергии системы, молекула водорода устойчива.

Вместо понятия валентность, используемого в методе валентных связей, в методе молекулярных орбиталей вводится понятие *порядок связи*.

Порядок связи равен разности чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, деленной на два.

В молекуле водорода порядок связи со равен единице:

$$\omega = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$

Энергетическую диаграмму для молекулярных орбиталей, полученную при рассмотрении молекулы водорода, можно использовать и для анализа возможности существования других двухатомных молекул и ионов элементов первого периода.

Так называемый молекулярный ион водорода H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Этот единственный электрон, переходя с атомной $1s$ -орбитали на связывающую молекулярную орбиталь, обеспечивает выигрыш энергии, достаточный для стабилизации иона H_2^+ . В данном случае образуется частица, в которой связь обусловлена не электронной парой, а единственным электроном. С помощью метода валентных связей существование такого соединения объяснить нельзя.

В ионе He_2^+ имеется три электрона. Два из них занимают связывающую орбиталь, а третий находится на разрыхляющей орбитали. На связывающей орбитали электронов больше, чем на разрыхляющей, поэтому ион может существовать. Порядок связи в ионах H_2^+ и He_2^+ равен $1/2$. В соответствии с этим прочность связей в ионах примерно в два раза меньше, чем в молекуле водорода (табл. 11.4).

Таблица 11.4

Характеристики простейших двухатомных молекул и ионов

Молекула	Электронная конфигурация	Энергия связи, кДж/моль	Порядок связи
H_2	$(\sigma 1s)^2$	436	1
H_2^+	$(\sigma 1s)^1$	256	$1/2$
He_2^+	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$	243	$1/2$
He_2	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$	Молекула не образуется	0

В гипотетической молекуле He_2 должны быть четыре электрона: по два на связывающей и разрыхляющей орбиталях, поэтому порядок связи в ней равен нулю. Молекула He_2 не образуется.

Двухатомные гомоядерные молекулы. Молекулярные орбитали, возникающие из атомных орбиталей $2s$ и $2p$, образуют следующую «энергетическую лестницу» (рис. 11.19):

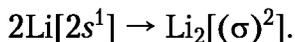
$$\sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Атомные орбитали $1s$ не участвуют в образовании молекулярных.

В приведенной «энергетической лестнице» энергии $\sigma 2p$ - и $\pi 2p$ -орбиталей близки, и их взаимное расположение зависит от заселенности предыдущих орбиталей. Поэтому в молекулах B_2 , C_2 , N_2 орбиталь $\sigma 2p_x$ лежит выше орбиталей $\pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$.

Определим кратности связей и числа неспаренных электронов в гомоядерных, т.е. состоящих из одинаковых атомов, молекулах элементов второго периода. При этом запись молекулярных орбиталей упростим, опустив символы атомных орбиталей, из которых они образуются.

Образование молекулы Li_2 из двух атомов Li означает заполнение связывающей σ -орбитали двумя электронами:



Молекула Li_2 имеет таким образом одинарную σ -связь.

Молекула Be_2 может образовываться только путем заполнения орбиталей σ и σ^* двумя электронными парами:



но при таком заполнении числа электронов на связывающей и разрыхляющей орбиталях равны, энергия системы не

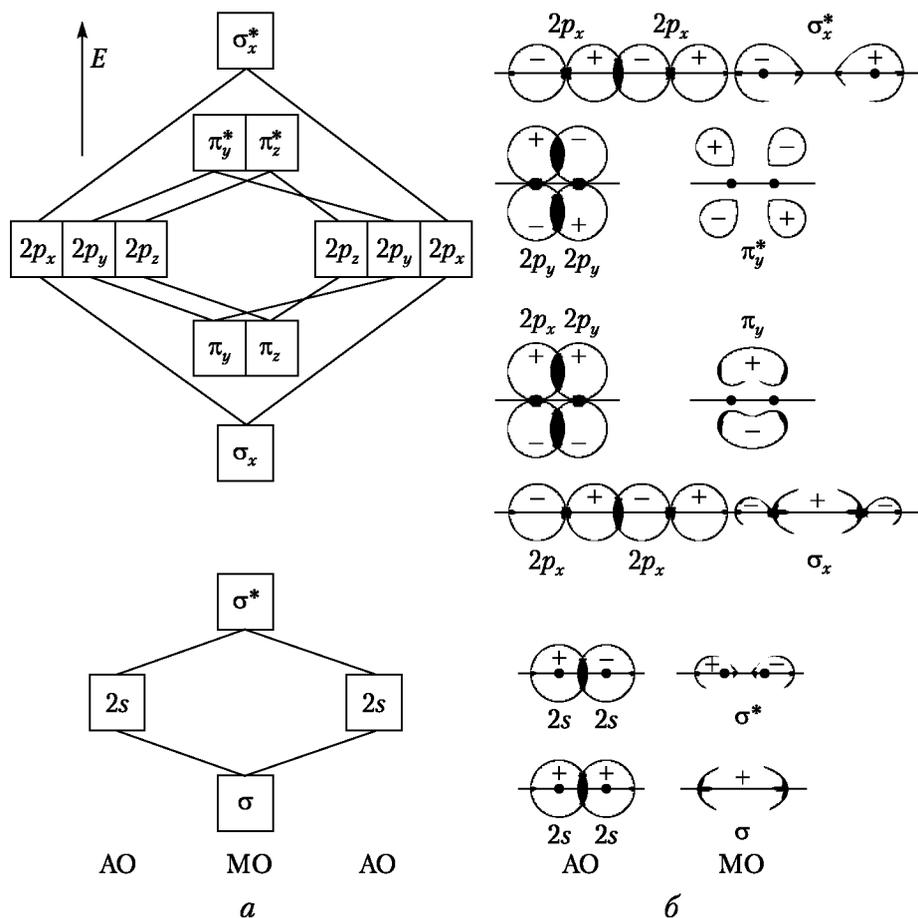
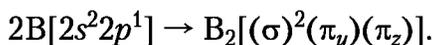


Рис. 11.19. Энергетическая диаграмма расположения атомных (АО) и молекулярных (МО) орбиталей (а) и схема образования молекулярных орбиталей (б) из атомных орбиталей

уменьшается, и молекула Be_2 не образуется, что подтверждено экспериментально.

В образовании молекулы B_2 участвуют шесть электронов двух атомов бора:



В молекуле B_2 , согласно правилу Хунда, два электрона попадают по одному на две энергетически равноценные связывающие орбитали: π_y и π_z . Порядок связи в молекуле B_2 равен единице. Наличие двух неспаренных электронов с параллельными спинами придает ей парамагнитные свойства¹. Это свойство, предсказываемое методом молекулярных орбиталей, обнаружено экспериментально.

Продолжая заполнение молекулярных орбиталей электронами, нетрудно определить электронные формулы, кратности связей и магнитные характеристики других гомоядерных молекул:

$\text{C}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2]$, $\omega = 2$; диамагнитная молекула;

$\text{N}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\sigma_x)^2]$, $\omega = 3$; диамагнитная молекула;

$\text{O}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)]$, $\omega = 2$; два неспаренных электрона, парамагнитная молекула;

$\text{F}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)^2(\pi_z^*)^2]$, $\omega = 1$; диамагнитная молекула;

$\text{Ne}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)^2(\pi_z^*)^2(\sigma_x^*)^2]$ — связь отсутствует.

Полученные результаты качественного характера интересно сравнить с количественными характеристиками прочности связи — энергиями и длинами связей:

Молекула	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Порядок связи	1	1	2	3	2	1
Энергия связи, кДж/моль	105	289	602	941	494	155
Длина связи, пм	267	159	124	110	121	142

Представление о многоцентровых молекулярных орбиталях. Молекула диборана B_2H_6 относится к числу *электронодефицитных*. Число электронов, участвующих в образовании связей, меньше удвоенного числа связей. Четыре

¹ Парамагнитные молекулы обладают значительным магнитным моментом и втягиваются в магнитное поле. В магнитном поле диамагнитные молекулы приобретают небольшой магнитный момент, направленный против внешнего поля, и поэтому слабо выталкиваются из поля.

концевые связи В—Н, лежащие в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка (рис. 11.20), являются обычными двухэлектронными. Группы же ВНВ, лежащие в плоскости рисунка, связываются трехцентровыми связями с одной электронной парой на каждой такой орбитали. У каждого из атомов бора благодаря этим орбиталям возникает тетраэдрическое окружение из четырех атомов Н.

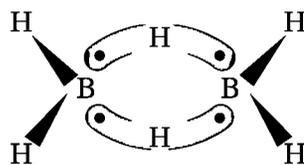


Рис. 11.20. Строение диборана

11.4. Твердое состояние

Кристаллические и аморфные вещества. Вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. В данном параграфе рассматривается влияние особенностей химических связей на свойства твердых веществ. Температурный интервал существования вещества в твердом состоянии ограничен температурами плавления и кипения. Твердые вещества делятся на кристаллические и аморфные.

Кристаллы — твердые тела с упорядоченным взаимным расположением образующих их частиц (атомов, молекул или ионов) в пространстве, т.е. с кристаллической структурой. Для описания кристаллической структуры конкретного вещества нужно указать вид и размер частиц и расстояния между ними. Многие кристаллические вещества имеют сходные структуры. Это позволяет выделить *структурные типы*, т.е. характеризовать только относительное расположение частиц в пространстве без указания их размеров и расстояний между ними.

Французский ученый О. Браве (1848) показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов кристаллических решеток. *Кристаллическая решетка* — это геометрическая схема взаимного расположения частиц в кристалле. Ее изображают в виде пространственного каркаса, образуемого пересекающимися друг с другом прямыми линиями. Точки пересечения этих прямых называются *узлами решетки*.

В зависимости от типа связи между частицами, образующими кристаллическую структуру, различают ионные, ковалентные, металлические кристаллы. Для объяснения кристаллических структур привлекаются представления о *плотнейших*

упаковках шаров: кубической гранецентрированной и гексагональной. На рис. 11.21 вверху для каждой упаковки показан один ряд шаров, а внизу — расположение ядер атомов в кристаллической решетке. В этих упаковках каждый из шаров окружен 12 другими. Степень заполнения пространства в этих двух упаковках максимальна и составляет 74,05%. Свободный объем пространства между шарами представлен тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами, в которых могут размещаться другие шары с меньшими размерами. В тетраэдрических пустотах могут располагаться шары с радиусом, равным 0,225 радиуса шаров, образующих плотнейшую упаковку. Октаэдрические пустоты крупнее: в них могут размещаться шары с радиусом 0,414 радиуса шаров плотнейшей упаковки.

Число ближайших к данному атому или иону соседних атомов или ионов называется его координационным числом.

Атомы, образующие кристаллы с кубической гранецентрированной и гексагональной структурами, имеют координационные числа 12.

Аморфные вещества отличаются отсутствием упорядоченной структуры. Некоторые вещества вообще не удается получить в виде кристаллов, другие наряду с кристаллическим могут существовать в аморфном стеклообразном состоянии. Физические и химические свойства кристаллической и аморфной модификаций одного и того же вещества могут существенно различаться.

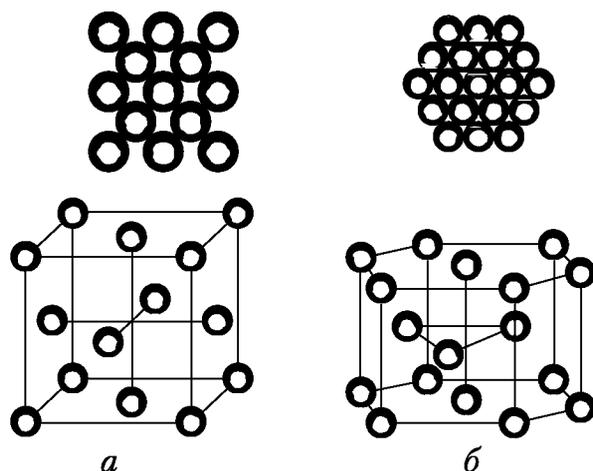


Рис. 11.21. Плотнейшие упаковки шаров:

a — кубическая гранецентрированная; *б* — гексагональная

Ионные кристаллы. В ионных кристаллических структурах чередуются катионы и анионы (рис. 11.22). Расстояния между противоположно заряженными ионами в кристаллах меньше, чем расстояния между одноименными ионами, поэтому электростатические силы межоионного притяжения преобладают над силами отталкивания. Так как электростатические силы не обладают ни насыщенностью, ни направленностью, каждый ион взаимодействует не только с ионами своего непосредственного окружения, но и со всеми другими ионами кристалла. Рассмотренная картина электростатического межоионного взаимодействия не учитывает того, что валентные электроны атомов частично обобществляются и связь не является чисто ионной. Эффективные заряды (табл. 11.5) однозарядных катионов в кристаллах довольно близки к +1, а у двух- и трехзарядных катионов гораздо меньше, чем +2 и +3. При этом, однако, эффективные заряды в ионных кристаллах всегда остаются большими. Кулоновское взаимодействие ионов остается сильным и создает строго упорядоченное чередование катионов и анионов в пространстве, т.е. ионную кристаллическую структуру.

К числу важнейших типов ионных кристаллических структур относятся структура типа NaCl (рис. 11.22, а) и структура типа CsCl (рис. 11.22, б). В кристалле NaCl восемь хлорид-ионов образуют восемь вершин куба, а шесть других хлорид-

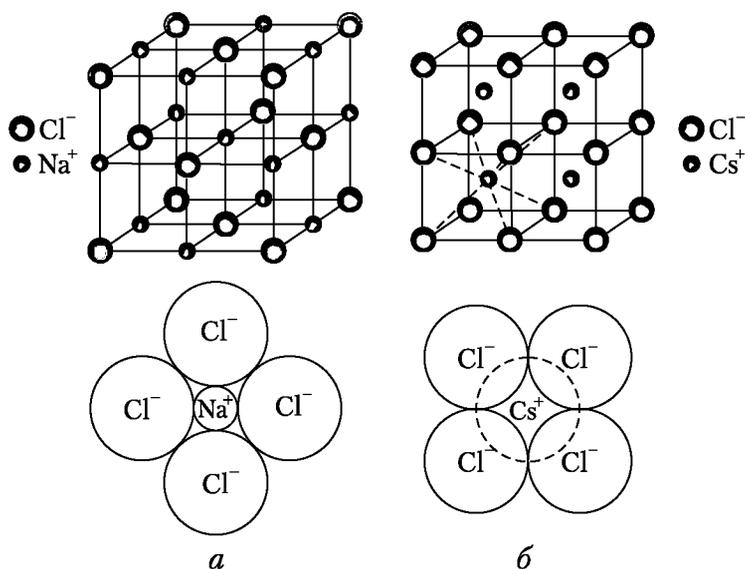


Рис. 11.22. Кристаллические решетки и модели взаимного расположения катионов и анионов в них:
а – NaCl; б – CsCl

**Эффективные заряды $z_{\text{эф}}$ катионов
в некоторых ионных кристаллах**

Соединение	Катион	$z_{\text{эф}}$	Соединение	Катион	$z_{\text{эф}}$
LiF	Li^+	+0,83	MgCl_2	Mg^{2+}	+1,50
NaCl	Na^+	+0,87	MgBr_2	Mg^{2+}	+1,38
NaBr	Na^+	+0,83	MgO	Mg^{2+}	+1,01
KCl	K^+	+0,80	Al_2O_3	Al^{3+}	+1,97
KBr	K^+	+0,76	AlN	Al^{3+}	+1,38

ионов лежат в центрах шести граней этого куба. Таким образом, хлорид-ионы находятся в узлах кубической гранецентрированной решетки. Меньшие по размерам катионы натрия ($r_{\text{Cl}^-} = 167$ пм, $r_{\text{Na}^+} = 116$ пм) занимают все октаэдрические пустоты в структуре, образованной хлорид-ионами. Катионы натрия находятся в узлах второй кубической гранецентрированной решетки. Поэтому кристаллические структуры типа NaCl можно рассматривать как результат взаимного проникновения двух кубических гранецентрированных решеток. Так как каждый катион натрия в решетке NaCl окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион окружают шесть катионов натрия, то координационные числа обоих ионов равны шести.

Радиус катиона цезия (181 пм) немного больше радиуса хлорид-иона (167 пм). В результате этого CsCl образует кристаллы другого типа, чем NaCl. И катионы цезия, и хлорид-ионы образуют кубические решетки, так что в центре куба, образованного восемью хлорид-ионами, находится катион цезия, и наоборот. Для обоих ионов в структуре хлорида цезия координационные числа равны восьми.

Ионные радиусы, т.е. радиусы ионов в кристаллах, определяются экспериментально в результате изучения межъядерных расстояний и электронной плотности в кристаллах (рис. 11.23).

Ионный радиус равен расстоянию от ядра до точки с минимальной электронной плотностью, лежащей на оси, которая соединяет ядра катиона и аниона.

Ионные радиусы уменьшаются с ростом заряда иона (табл. 11.6) и увеличиваются с возрастанием координационного числа.

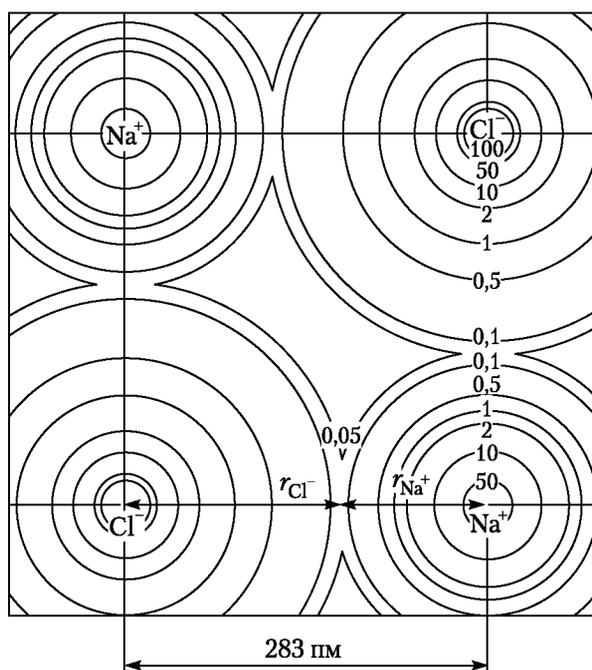


Рис. 11.23. Диаграмма электронной плотности в кристалле NaCl: числами обозначена электронная плотность в относительных единицах

Таблица 11.6

Ионные радиусы*

Ион	$r_{\text{ион}}, \text{пм}$						
O^{2-}	126	S^{2-}	170	Se^{2-}	184	Te^{2-}	207
F^-	119	Cl^-	167	Br^-	182	I^-	206
Na^+	116	K^+	152	Rb^+	166	Cs^+	181
Mg^{2+}	86	Ca^{2+}	114	Sr^{2+}	132	Ba^{2+}	149
Al^{3+}	67	Sc^{3+}	88	Y^{3+}	104	La^{3+}	117
Si^{4+}	54	Ge^{4+}	67	Sn^{4+}	83	Pb^{4+}	92

* Ионы имеют электронные оболочки благородных газов, координационное число 6.

Так как в ионной структуре каждый ион взаимодействует со всеми другими, понятие энергии связи в ионном кристалле не имеет смысла и вместо него применяется иная характеристика — *энергия кристаллической ионной решетки*.

Энергия кристаллической ионной решетки — это энергия, необходимая для превращения 1 моль кристаллического вещества в бесконечно удаленные друг от друга газообразные катионы и анионы.

В табл. 11.7 энергии кристаллических решеток некоторых ионных кристаллов сопоставлены с температурами плавления и кипения и с константой упругости, которая характеризует твердость ионных кристаллов.

Таблица 11.7

Энергии ионных решеток, температуры плавления и кипения и константы упругости некоторых ионных кристаллов

Соединение	Энергия решетки, кДж/моль	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Константа упругости, ГН/м ²
LiF	1033	1143	1850	70
NaCl	787	1073	1685	25
CaF ₂	2586	1630	2770	83
MgO	3933	2070	3870	153
BeO	4519	2840	4170	180
Al ₂ O ₃	15 140	2325	3770	251

Из табл. 11.7 очевидно, что ионные кристаллы с одноатомными ионами типа NaCl, MgO, Al₂O₃ имеют высокие температуры плавления и кипения. Эти температуры тем выше, чем больше энергия кристаллической решетки. При увеличении энергии ионной решетки возрастает и твердость кристаллов. NaCl, MgO и Al₂O₃ обладают большой твердостью, но одновременно они характеризуются таким механическим свойством, как хрупкость. Твердость α -Al₂O₃ очень велика, и это вещество (корунд) используют в часовых и других механизмах, а также в качестве абразивного материала для обработки твердых материалов.

Ионные кристаллы образуются не только одноатомными ионами. Разнообразные соли и комплексные кристаллические соединения включают многоатомные анионы и катионы, взаимодействующие друг с другом также электростатически. К числу солей с многоатомными ионами относятся соли аммония, нитраты, карбонаты, сульфаты, фосфаты и многие другие.

Кристаллические комплексные соединения настолько многочисленны, что составляют большую часть неорганических соединений. Среди них следует выделить комплексные соединения типа [Al(H₂O)₆]₂(SO₄)₃, в которых присутствуют аквакатионы. Нередко сочетание стехиометрии и радиусов многоатомных ионов в подобных соединениях оказывается таким, что в их кристаллах содержится вода, занимающая пустоты кристаллической структуры. Например, сульфат алюминия,

помимо 12 молекул воды, образующих координационные сферы катионов Al^{3+} (см. гл. 13), может включать еще 6 молекул воды и образовывать кристаллогидрат $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Многоатомные и тем более комплексные ионы имеют гораздо бóльшие радиусы, чем одноатомные ионы. Возрастающие межъядерных расстояний в кристаллах со сложными ионами приводит к ослаблению кулоновского взаимодействия. Энергии их кристаллических решеток ниже.

Для ионных кристаллов с многоатомными ионами и кристаллогидратов характерны специфические свойства. Например, кристаллогидрат $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 86°C теряет 6 молекул H_2O и превращается в $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$. При температурах выше 340°C это соединение постепенно теряет воду координационных сфер катионов Al^{3+} и превращается в безводный $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. При 770°C начинается разложение сульфат-иона, происходящее с выделением SO_3 и образованием Al_2O_3 . Эта последовательность превращений характерна для кристаллогидратов с многоатомными анионами SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} . Фосфаты, силикаты и некоторые другие анионы при высоких температурах ведут себя иначе. Они образуют полимерные неорганические анионы, которые будут рассмотрены в последующих главах.

Двойные соли содержат в кристаллах два вида катионов, например гексагидрат сульфата железа(II)-аммония (соль Мора) $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Смешанные соли имеют в кристаллах два вида анионов, например хлорид-бромид серебра $\text{AgCl} \cdot \text{AgBr}$.

Связь в кристаллических металлах. Структурной единицей кристаллической структуры металлов является атом. Устойчивость кристаллов металлов обеспечивается металлической связью. Самые распространенные кристаллические структуры металлов — это структура типа меди с кубической гранцентрированной решеткой и структура типа магния с гексагональной решетки (см. рис. 11.21), а также

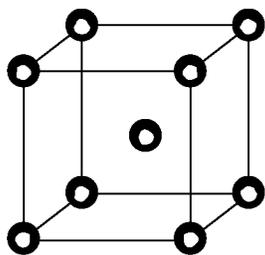


Рис. 11.24. Кубическая объемноцентрированная решетка

структура типа вольфрама с кубической объемноцентрированной решеткой (рис. 11.24). В кубической объемноцентрированной решетке каждый атом металла окружен восемью равноценными ему, а в двух других — 12. Таким образом, каждый из атомов может образовывать со своими непосредственными соседями восемь или 12 связей, рас-

полагая для этого обычно небольшим числом валентных электронов. В этих условиях возникает большое число многоцентровых орбиталей с малым числом электронов на них. Орбитали охватывают значительное число атомов, они делокализованы. Электроны на этих орбиталях обобществлены сразу многими атомами.

Эта картина строения металлов очень близка к такому качественному представлению: кристаллические решетки металлов образуются положительно заряженными катионами и «погружены» в *электронный газ*. Валентные электроны в пределах металлического кристалла перемещаются почти свободно. Электронный газ компенсирует силы электростатического отталкивания положительных ионов и является причиной термодинамической и механической устойчивости металлического состояния. Концентрация свободных электронов в электронном газе металлов составляет 10^{22} – 10^{23} электронов в 1 см^3 .

Представление об электронном газе позволяет объяснить специфические свойства металлического состояния, а именно высокие электрическую проводимость и теплопроводность, металлический блеск. Электроны электронного газа очень легко перемещаются в металле под действием разности потенциалов. Высокая теплопроводность металлов обусловлена способностью электронов переносить кинетическую энергию. Металлический блеск есть следствие способности электронного газа хорошо отражать световые волны.

Металлы в целом характеризуются пластичностью, а многие из них также прочностью и часто высокими температурами плавления и кипения. Эти свойства также определяются особенностями многоцентровой металлической связи.

Пластичность металлов — проявление легкости изменения многоцентровых связей. Многоцентровый характер связей придает металлам также способность легко перестраивать свои кристаллические структуры с сохранением большого числа таких связей. При повышении температуры в большинстве металлов происходит перестройка структуры кристаллической решетки. Например, у кобальта при комнатной температуре устойчива гексагональная α -модификация, которая при 427°C переходит в кубическую гранцентрированную β -модификацию, существующую вплоть до температуры плавления.

Высокие или низкие температуры плавления и кипения металлов определяются прочностью металлических связей. Мерой прочности связей в металлах служит *энергия атоми-*

защи, т.е. энергия, необходимая для превращения 1 моль металла в атомный пар. Эта энергия изменяется от 76,6 кДж/моль у цезия ($t_{\text{пл}} = 28,5^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 690^{\circ}\text{C}$) до 851 кДж/моль у вольфрама ($t_{\text{пл}} = 3387^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 5927^{\circ}\text{C}$). Понятие энергии связи к металлическим связям не применяется из-за их многоцентровой природы.

Половину кратчайшего расстояния между ядрами атомов в кристаллической структуре металла называют *металлическим радиусом* $r_{\text{мет}}$. В табл. 11.8 приведены металлические радиусы для кристаллических структур, в которых металлы имеют самое распространенное координационное число 12. Если принять этот радиус за единицу, то относительные значения для других координационных чисел составят:

Координационное число	8	6	4
Металлический радиус	0,97	0,96	0,88

Молекулярные кристаллы. Структурными единицами кристаллических структур молекулярных кристаллов являются электронейтральные молекулы. Взаимное притяжение молекул в кристаллах обусловлено или слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, или водородными связями, которые гораздо слабее сил, действующих в ионных и металлических кристаллах. Вещества, образующие молекулярные кристаллы, обладают очень низкими температурами плавления и кипения, малыми разностями $t_{\text{пл}} - t_{\text{кип}}$, т. е. небольшими температурными интервалами существования жидкого состояния по сравнению с ионными соединениями и металлами. Особенно низкими температурами плавления и кипения обладают вещества, молекулы которых имеют нулевые электрические дипольные моменты. Например, кислород O_2 становится жидким при -219°C и кипит при -183°C . Озон O_3 , молекула которого обладает небольшим электрическим дипольным

Таблица 11.8

Металлические радиусы некоторых металлов

Металл	$r_{\text{ион}}, \text{пм}$						
Li	157	Be	112	Al	143	Fe	126
Na	191	Mg	160	Sn	158	Co	125
K	235	Ca	197	Pb	175	Ni	125
Rb	250	Sr	215	V	135	Cu	128
Cs	272	Ba	224	Cr	129	Zn	137

моментом, имеет более высокие температуры фазовых переходов и более широкий интервал существования в виде жидкости: $t_{пл} = -193^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -112^\circ\text{C}$. Увеличение размеров молекулы и особенно ее электрического дипольного момента приводит к росту температур плавления и кипения вещества. Например, температуры кипения метана CH_4 , пропана C_3H_8 и имеющего значительный электрический дипольный момент формальдегида CH_2O равны: $t_{кип}(\text{CH}_4) = -162^\circ\text{C}$, $t_{кип}(\text{C}_3\text{H}_8) = -42^\circ\text{C}$, $t_{кип}(\text{CH}_2\text{O}) = -19^\circ\text{C}$. Вещества, молекулы которых способны образовывать водородные связи, имеют гораздо более высокие температуры плавления и кипения, чем вещества, молекулы которых сравнимы по размерам, но не образуют этих связей. Например, температура кипения воды на 262°C выше, чем температура кипения метана. Подробнее вопросы о свойствах водородной связи и свойствах веществ, способных ее образовывать, рассмотрены в гл. 14.

Кристаллические структуры молекулярных кристаллов с ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия подчиняются принципу плотнейшей упаковки. Примером осуществления подобной упаковки является структура CO_2 («сухого» льда), показанная на рис. 11.25, с гранецентрированной кристаллической решеткой.

Каркасные кристаллы. Свойства веществ с каркасными кристаллами очень сильно отличаются от свойств молекулярных кристаллов. Связь в каркасных кристаллах может быть чисто ковалентной, как в алмазе и графите, и может обладать заметной полярностью, как связь $\text{Si}-\text{O}$, существующая в кварце. На рис. 11.26 изображена структура кварца.

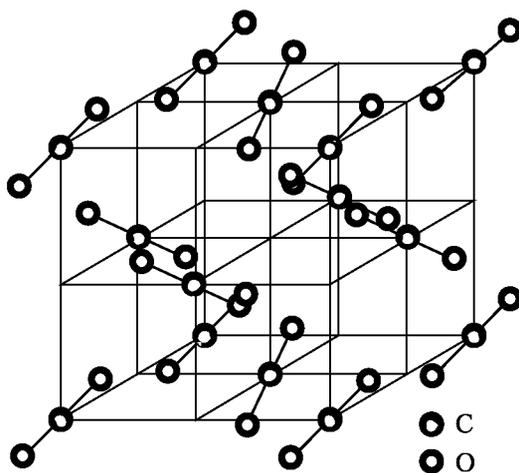


Рис. 11.25. Гранецентрированная молекулярная решетка кристаллического CO_2

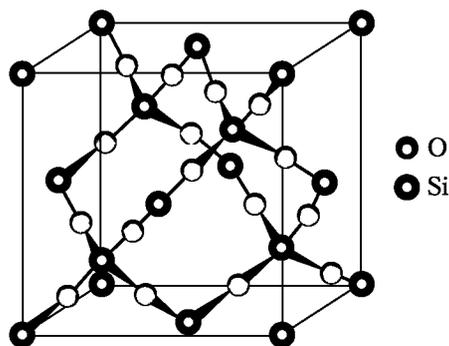


Рис. 11.26. Структура кварца

Она близка к структуре алмаза и отличается от нее только тем, что между двумя любыми атомами кремния на равных расстояниях от них всегда находится атом кислорода. Каркас, образуемый связями Si—O в кварце, является пространственным (трехмерным) и бесконечным. Поэтому нельзя говорить о существовании в кристалле кварца молекулы SiO_2 . Плавление и тем более испарение каркасных кристаллов может происходить только ценой разрыва химических связей. Поэтому температуры плавления и кипения у веществ с каркасными кристаллами очень велики. Высокой является также прочность каркасных кристаллов. Алмаз и кварц относятся к числу наиболее твердых веществ.

Особенностью каркасных кристаллов с гибкими малополярными связями является отсутствие у них определенной температуры кристаллизации из расплава. При охлаждении расплава кварца образуется *стекловидная форма* этого вещества, обладающая многочисленными нарушениями регулярной структуры, показанной на рис. 11.26.

Помимо рассмотренных типов кристаллов, существуют и другие. В частности, существуют кристаллы силикатов смешанного типа. Они имеют большие каркасные анионы и одноатомные катионы. Их структуры рассмотрены в гл. 18. Свойства донорно-акцепторной связи и структурные характеристики комплексных соединений рассматриваются в гл. 13.

11.5. Применение теории химической связи в химии и биологии

Энергия связей и энергетика реакций. По своему термодинамическому смыслу энергия связи является электронной составляющей энтальпии соединения при абсолютном нуле Кельвина. Стандартные энтальпии образования химических веществ,

вычисляемые для 298,15 К (25°С) и давления 101,3 кПа, включают энергии связей независимо от их природы. Энергии связей служат устойчивыми (почти постоянными) характеристиками лишь ковалентных связей, поэтому их можно использовать для приближенной оценки ΔH только тех реакций, в которых все реагенты и продукты обладают ковалентными связями.

В табл. 11.9 приведены результаты вычисления ΔH_{298}° и ΔE , определяемые как разность между суммой энергий связей продуктов и суммой энергий связей реагентов.

Таблица 11.9

Значения ΔG° , ΔH° и ΔE для некоторых газовых реакций при 298 К (25°С)

Реакция	ΔG_{298}° , кДж	$-T\Delta S_{298}^\circ$, кДж	ΔH_{298}° , кДж	ΔE , кДж
Реакция горения водорода $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-457,32	+26,44	-483,76	+486
Реакция синтеза аммиака $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	-16,71	+29,48	-46,19	+48,5
Реакция окисления пропана $\text{C}_3\text{H}_8(\text{г}) + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-2109,13	-106,44	-2215,57	+2052
Реакция нитрификации $\text{NH}_2 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	-286,72	+44,37	-331,10	+237

Из табл. 11.9 очевидно, что между числовыми значениями ΔH_{298}° и ΔE имеется количественное соответствие, которое иногда (реакция нитрификации) оказывается очень грубым. Отрицательным значениям ΔH° в соответствии с физическим смыслом этих величин отвечают положительные значения ΔE . Количественные различия между ΔH_{298}° и ΔE должны быть отнесены частично за счет отклонений энергий связей в реальных молекулах от средних энергий связи, частично — за счет вкладов в ΔH колебательных, вращательных и поступательных движений молекул. В табл. 11.9 приведены реакции со значительными тепловыми эффектами, для которых соответствие между ΔH_{298}° и ΔE является неслучайным. При малых значениях ΔH_{298}° расхождение с ΔE резко возрастает, поэтому энергии связи пригодны лишь для оценок значительных тепловых эффектов, хотя они довольно точно отражают действительную энергию связи. Ошибки в значениях ΔE оказываются большими потому, что ΔE являются малыми разностями больших сумм E — суммы энергий связей продуктов и суммы энергий связей реагентов, в которых суммируются, накапливаются погрешности.

В табл. 11.9 приведена реакция окисления пропана, которая относится к широко распространенным реакциям кислородного

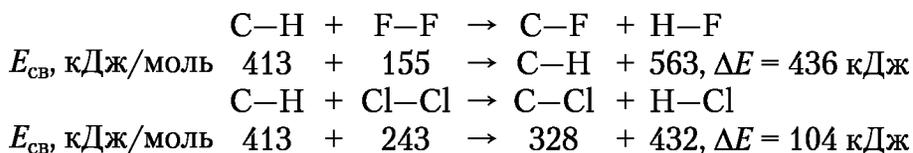
окисления углеводородов. Эти реакции используются для получения энергии и живыми организмами (окисление жиров), и в технике (сжигание нефти и продуктов ее переработки). Их тепловые эффекты велики, так как в этих реакциях связи C—H, C—C и O=O превращаются в связи C=O и O—H простых молекул CO₂ и H₂O с большими энергиями связей. Из рассмотренного примера можно сделать вывод, что продукты и реагенты реакций кислородного окисления любых органических соединений всегда имеют равные числа связей (в расчете на одинарные связи). Энергии же связей продуктов (CO₂, H₂O, N₂) всегда больше, чем энергии связей C—C, C—H, C=C, C=N и т.п. реагентов (табл. 11.10). Поэтому реакции кислородного окисления органических соединений всегда должны иметь значительные экзотермические тепловые эффекты.

Таблица 11.10

Средние энергии разрыва связей, кДж/моль

Связь	$E_{св}$	Связь	$E_{св}$	Связь	$E_{св}$	Связь	$E_{св}$
Одинарные связи							
H—C	413	C—C	348	Si—Si	293	P—P	201
H—Si	323	C—Si	290	Si—O	368	P—O	415
H—N	392	C—N	292	Si—S	293	P—S	230
H—P	322	C—P	272	Si—F	541	P—F	490
H—O	463	C—O	352	Si—Cl	360	P—Cl	320
H—S	339	C—S	259	N—N	163	O—O	139
H—F	563	C—F	441	N—O	210	O—F	192
H—Cl	432	C—Cl	328	N—F	272	O—Cl	205
Кратные связи							
C=C	607	N=N	418	P=O	584	C≡N	607
C=N	615	N=O	607	S=O	502	C≡O	494
C=O	724	O=O	494	C≡C	839	N≡N	941

Аналогичный подход возможен для получения обобщающих заключений для реакций фторирования и хлорирования органических соединений. Рассмотрев данные табл. 11.10, легко убедиться в том, что реакции окислительного замещения водорода фтором или хлором являются экзотермическими:



Из табл. 11.10 легко увидеть причины, по которым фтор является самым сильным из элементов-окислителей. В молекуле F₂ связь очень слаба (155 кДж/моль), а энергии связей фтора со

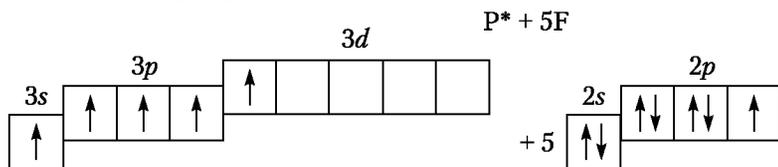
всеми другими элементами-неметаллами больше и часто — намного. Из-за меньшего различия энергий связи в молекуле Cl_2 и энергии одинарных связей хлора с другими элементами хлор уступает фтору по окислительной способности.

Сравнение средних энергий связи в любой конкретной молекуле позволяет выделить ее устойчивые фрагменты и слабые связи, которые должны подвергаться превращениям в первую очередь.

Предсказание геометрии молекул. Для предсказания геометрии молекулы надо знать тип гибридизации каждого из атомов молекулы, длины образуемых ковалентных связей и ван-дер-ваальсовы радиусы образующих молекулу атомов.

Рассмотрим для примера молекулы PF_5 и NH_3 .

В молекуле PF_5 атом фосфора отдает на образование связей пять своих валентных электронов, которые образуют пять связывающих электронных пар с пятью неспаренными электронами пяти атомов фтора:



Образующимся пяти связям $\text{P}-\text{F}$ в молекуле PF_5 отвечает sp^3d -гибридизация атома фосфора, так как только путем передачи одного из электронов на $3d$ -подуровень атом фосфора может образовать пять неспаренных электронов. Гибридизации sp^3d отвечает геометрия тригональной бипирамиды (рис. 11.27, а), которая задает валентные углы этой молекулы. Валентные углы между экваториальными связями $\text{P}-\text{F}$ составляют 120° , а валентные углы между экваториальными и аксиальными связями равны 90° .

Для более полного описания геометрии этой молекулы нужно знать *ковалентные радиусы атомов*, т.е. вклады атомов в длину ковалентной связи, а также ван-дер-ваальсов радиус атома

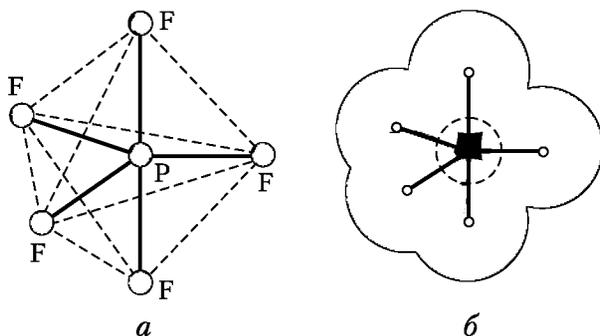


Рис. 11.27. Каркас молекулы PF_5 (а) и ее объемное изображение (б)

Ковалентные радиусы металлов

Атом	<i>r</i> , пм						
						H	37
C	77	N	70	O	66	F	64
Si	117	P	110	S	104	Cl	99
Ge	122	As	121	So	117	Br	114
				Te	137	I	133

фтора. Ковалентные радиусы приведены в табл. 11.11, ван-дер-ваальсовы радиусы — в табл. 10.3.

Сумма ковалентных радиусов фосфора и фтора равна длине связи P—F и составляет 174 пм. Эксперимент же дает длины аксиальных и экваториальных связей в PF₅, равные 158 и 153 пм. Таким образом, применение ковалентных радиусов атомов только приблизительно передает действительные длины связей.

Длины связей и углы между ними определяют каркас молекулы PF₅. Чтобы представить ее как реальный трехмерный объект, необходимо построить объемы атомов фтора, используя ван-дер-ваальсовы радиусы. Получающаяся трехмерная фигура показана на рис. 11.27, б.

Каркасное и пространственное изображение молекулы аммиака можно построить аналогично. Отличие молекулы NH₃ состоит только в том, что ее тетраэдрическая пространственная фигура должна показывать несвязывающую электронную пару (см. рис. 11.13, б). Радиус электронного облака неподеленной электронной пары азота составляет ~80 пм.

Рассмотрим геометрию более сложных молекул, например простейшей из аминокислот — глицина NH₂—CH₂—COOH. Построим его каркасную модель. Для этой модели приближенное определение валентных углов и межъядерных расстояний осуществить легко. Карбоксильный атом углерода так же, как в карбонат-ионе CO₃²⁻, имеет sp²-гибридизацию, а остальные атомы (средний атом углерода, азота аминогруппы и атом кислорода гидроксильной группы) имеют sp³-гибридизацию. Но, как очевидно из рис. 11.28, валентные углы и длины связей, которые можно оценить по ковалентным радиусам, не определяют геометрию молекулы глицина полностью: одинарные связи N—C, C—C и O—C в этой молекуле обладают незатрудненным, практически свободным осевым вращением. Если условимся располагать два атома углерода и атомы азота и кислорода этой молекулы в плоскости рисунка, то даже при таком жестком ограничении за счет трех осей вращения получаются четыре поворотных изомера этой самой простой из аминокислот. Практически же свобода вращения вокруг нескольких осей означает и гибкость мо-

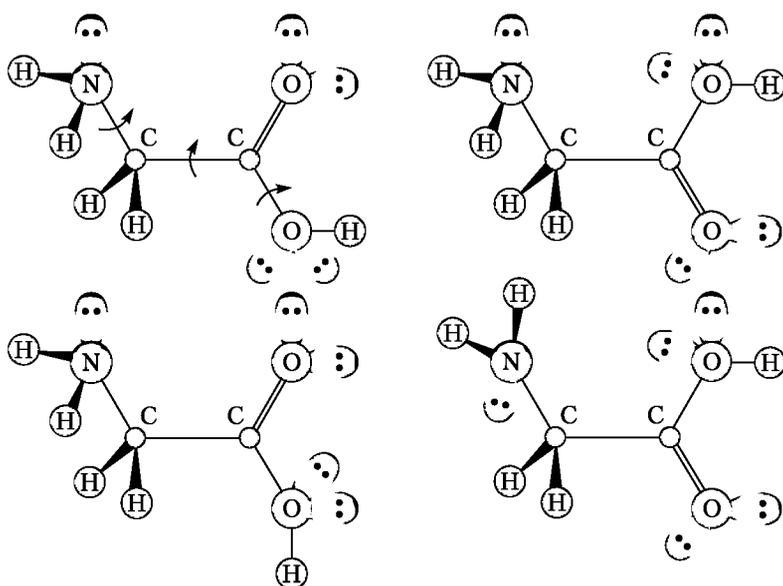


Рис. 11.28. Поворотные изомеры глицина:
 стрелками показаны оси свободного вращения

лекулы, ее способность принимать энергетически оправданную форму. Это свойство молекул цепочечного строения имеет огромное значение. Благодаря ему биомолекулы могут приобретать форму, необходимую для тех или иных биохимических процессов на ферментах. Этому же свойству молекулы белков обязаны способностью сворачиваться в глобулы и образовывать молекулы с изменяющейся геометрией — ферменты.

Биомолекулы в растворах. Большинство ковалентных связей является слабополярными или полярными. Это значит, что эффективные заряды атомов большинства ковалентных связей не равны нулю. Благодаря небольшим зарядам или их практическому отсутствию разные фрагменты молекул или приобретают способность взаимодействовать с молекулами воды по диполь-дипольному механизму, или лишаются этой способности. Кроме того, с водой биомолекулы могут взаимодействовать и с образованием водородных связей, если у этих молекул есть электроотрицательные атомы с неподеленными электронными парами.

Рассмотрим с этой точки зрения молекулу глицина, которая имеет одну аминогруппу, одну карбоксильную группу, а также фрагмент CH_2 (см. рис. 11.28). Аминогруппа имеет одну неподеленную электронную пару, а два атома кислорода карбоксильной группы — по две неподеленные пары каждый. Всего, таким образом, у молекулы глицина пять неподеленных электронных пар, и поэтому глицин должен образовывать с водой водород-

ные связи и хорошо растворяться в воде. Но это не единственная причина хорошей растворимости глицина. Атом кислорода его карбонильной группы имеет отрицательный эффективный заряд $z_{эф} = -0,37$, а атом кислорода его гидроксильной группы — $z_{эф} = -0,11$. Атом водорода его гидроксильной группы имеет $z_{эф} = +0,33$, а два атома водорода аминогруппы имеют $z_{эф} = +0,27$. Все эти заряды взаимодействуют с диполями воды и также способствуют растворимости глицина в воде. Только метиленовая группа CH_2 с очень малыми положительными зарядами атома водорода ($z_{эф} = +0,06$) не способствует растворимости. Но фрагмент CH_2 мал, его влияние не может преобладать. В результате растворимость глицина в воде составляет около 3,4 моль/л.

Пример глицина, естественно, является лишь иллюстрацией общих причин высокой растворимости и биохимической активности биомолекул в водных растворах. Однако он верно передает общие особенности взаимодействия биомолекул с водой как внутриклеточной средой.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Используя данные табл. 10.3 и 11.11, рассчитайте суммы ван-дер-ваальсовых и ковалентных радиусов в соединениях: H_2O , CF_4 , CO_2 , P_4O_{10} . Почему суммы ковалентных радиусов всегда меньше, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов?

2. Обоснуйте предположения, что ковалентными являются связи в молекулах следующих типов: а) молекулы с небольшим числом атомов, которые в обычных условиях образуют газы, жидкости или легкоплавкие кристаллы; б) большие и небольшие биоактивные молекулы, разлагающиеся при нагревании и растворимые в воде; в) молекулы, которые в водных растворах или не диссоциируют на ионы, или диссоциируют только с отщеплением катиона водорода.

3. Почему в образовании химических связей участвуют только электроны валентных энергетических подуровней?

4. Почему при взаимодействии свободных атомов с образованием химической связи выделяется энергия? Можно ли это явление объяснить с позиций теории молекулярных орбиталей?

5. Используя рассмотренный в параграфе 11.5 пример, в котором дана оценка геометрических характеристик молекулы PF_5 , определите эти характеристики для молекул SF_6 , SiCl_4 , CO_2 , BF_3 .

6. Используя данные табл. 11.10, оцените ΔH_{298} образования соединений CH_4 , SiCl_4 , CO_2 , SiO_2 . Учтите, что SiO_2 — ковалентный кристалл с гибридизованными sp^3 -орбиталями атома кремния.

7. Вещества с ионными связями обладают высокими температурами плавления и кипения, их водные растворы проводят электрический ток, они имеют слабую теплопроводность в кристаллическом состоянии. Какими свойствами отличаются от них металлы, т.е. вещества с металлическими связями?

Глава 12

ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- определения понятий «степень окисления», «окислитель», «восстановитель», «окисление», «восстановление», «стандартный электродный потенциал»;

уметь

- рассчитывать неизвестные степени окисления;
- составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций методом полуреакций;

владеть

- навыками пользования таблицами стандартных электронных потенциалов и расчета ЭДС окислительно-восстановительных реакций;

- представлениями о зависимости электродного потенциала от активностей потенциалопределяющих веществ; о роли окислительно-восстановительных реакций в природе.

12.1. Степень окисления. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов.

Поскольку чисто ионных связей не существует, действительные (эффективные) заряды атомов в соединениях часто сильно отличаются по числовым значениям от степеней окис-

ления. Однако понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и нахождения стехиометрических коэффициентов уравнений химических реакций.

Для вычисления неизвестных степеней окисления используют следующие правила.

1. Атомы в простых веществах имеют степень окисления, равную нулю.

2. Степени окисления катионов металлов равны: для щелочных металлов +1, для щелочноземельных металлов +2, для алюминия +3.

3. Водород во всех своих соединениях, кроме гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, имеет степень окисления +1. В гидридах щелочных и щелочноземельных металлов степень окисления водорода равна -1.

4. Кислород почти всегда имеет степень окисления -2. Исключения составляют пероксиды, надпероксиды, озониды, фториды кислорода.

5. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1.

6. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав электронейтрального соединения или молекулы, равна нулю.

7. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав многоатомного или комплексного иона, равна заряду этого иона.

Продemonстрируем применение этих правил на примерах.

1. Вычислим степень окисления хлора в молекуле хлорной кислоты HClO_4 . В соответствии с правилом 6 сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю. Просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления хлора через x и подставив степени окисления водорода (правило 3) и каждого из четырех атомов кислорода (правило 4): $1 + x + 4(-2) = 0$. Отсюда степень окисления хлора в HClO_4 равна +7.

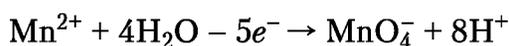
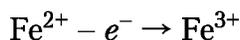
2. Проведем аналогичный расчет и определим степень окисления хрома в дихромат-ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В соответствии с правилом 7 сумма степеней окисления двух атомов хрома и семи атомов кислорода равна -2, т. е. заряду иона. В виде уравнения это можно записать: $2x + 7(-2) = -2$. Из этого уравнения находим степень окисления хрома, равную +6.

Перечисленные в правилах 2–5 элементы почти всегда, кроме нулевой, проявляют единственную степень окисления. Однако многие другие элементы существуют в разных степенях окисления. У каждого такого элемента есть харак-

терные для него высшая и низшая степени окисления. Эти значения определяются индивидуальными химическими свойствами элементов, но для большинства элементов А-подгрупп (см. короткопериодный вариант периодической системы) высшая степень окисления $s.o._{max}$ равна номеру группы, а низшая степень окисления $s.o._{min}$ для многих *p*-элементов равна разности $s.o._{max} - 8$ (см. табл. 10.5). Так, например, для серы, находящейся в шестой группе короткопериодного варианта периодической системы, $s.o._{max} = 6$, а $s.o._{min} = 6 - 8 = -2$.

Если в результате реакции степень окисления атома увеличивается, то говорят, что он *окисляется*.

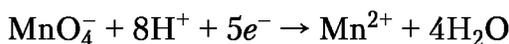
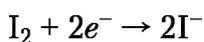
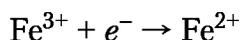
Примерами окисления служат процессы:



Из них очевидно, что окисление связано с отщеплением — потерей — электронов.

Если же в результате реакции степень окисления атома уменьшается, то говорят, что он *восстанавливается*.

В качестве примеров восстановления могут служить процессы, обратные записанным выше:



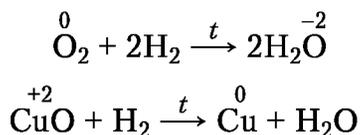
Из них очевидно, что восстановление связано с присоединением электронов восстанавливаемым атомом.

Окисление — это отдача электронов, *восстановление* — присоединение электронов.

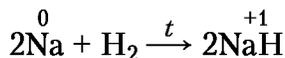
Атом, молекула или ион, принимающие электроны, называются *окислителями*. Атом, молекула или ион, отдающие электроны, называются *восстановителями*.

Понятие «окислитель» и «восстановитель» часто используют как совершенно однозначные характеристики окислительно-восстановительных свойств соединений. В действительности эти понятия относительны.

Так, например, молекулярный водород в огромном числе реакций используется как восстановитель. К числу таких реакций относятся:



Но в реакциях образования гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов тот же водород играет роль окислителя:



Целесообразно запомнить важнейшие окислители и восстановители.

К важнейшим *окислителям* относятся:

- свободные неметаллы (галогены, кислород, сера), которые в результате реакций превращаются в одноатомные анионы;
- кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^-);
- одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (Ce^{4+} , Fe^{3+} , Ag^+ , H^+).

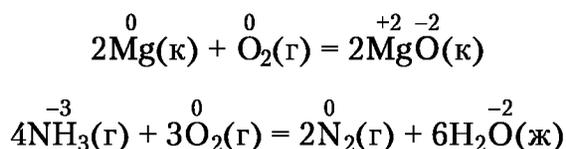
Важнейшими *восстановителями* являются:

- свободные металлы, а из неметаллов — углерод и водород;
- многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления (H_2S , NH_3 , SO_3^{2-} , NO_2^-);
- одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+}).

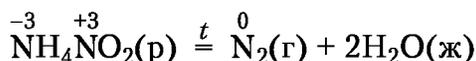
Таким образом, *вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления, могут быть только окислителями*, т.е. только принимать электроны. *Вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления, могут быть только восстановителями*, т.е. только отдавать электроны. Вещества же, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре группы.

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления — реакции, в которых окислитель и восстановитель — разные вещества, причем эти вещества могут быть как сложными, так простыми:



Реакция внутримолекулярного окисления-восстановления — реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов одного и того же соединения:



Реакции диспропорционирования (реакции самоокисления-самовосстановления) — реакции, в которых происходит одновременное увеличение и уменьшение степени окисления атомов одного и того же элемента. Реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления:



В этой реакции хлор из промежуточной степени окисления +5 окисляется до степени окисления +7 и восстанавливается до степени окисления -1.

Реакции компропорционирования — реакции, в которых участвуют два вещества, содержащих атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления. В результате реакций компропорционирования получается вещество, содержащее атомы того же элемента в промежуточной степени окисления:

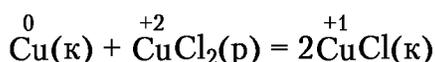


Таблица 12.1

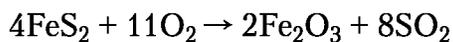
Значения ΔG° , ΔH° и $-\Delta S^\circ$ реакций, представляющих различные типы окисления-восстановления при 298 К (25°C)

Типы реакций и их примеры	ΔG°_{298} , кДж	ΔH°_{298} , кДж	$-\Delta S^\circ_{298}$, кДж
Межмолекулярные			
$\text{Mg}(\text{к}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{MgO}(\text{к})$	-569,6	-601,8	+32,2
$4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-1356,6	-1530,2	+173,6
Внутримолекулярные			
$2\text{KClO}_3(\text{к}) = 2\text{KCl}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г})$	-236,2	-44,7	-191,5
$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{р}) = \text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-357,7	-334,3	-23,4
Диспропорционирования			
$4\text{KClO}_3(\text{к}) = 3\text{KClO}_4(\text{к}) + \text{KCl}(\text{к})$	-149,6	-161,4	+11,8
Компропорционирования			
$\text{Cu}(\text{к}) + \text{CuCl}_2(\text{р}) = 2\text{CuCl}(\text{к})$	-68,8	-59,0	-9,8

Энергетические характеристики реакций окисления-восстановления колеблются в очень широких пределах. Многие из реакций образования оксидов, сульфидов и галогенидов (см. табл. 5.3), а также реакций окисления углеводородов и других соединений водорода имеют чрезвычайно большие тепловые ΔG° , ΔH° и $-T\Delta S^\circ$ тех реакций, которые приведены выше как примеры различных типов реакций окисления-восстановления. Из этих примеров очевидно, что ΔH° и ΔG° межмолекулярных и внутримолекулярных реакций значительно больше, чем ΔH° и ΔG° реакций диспропорционирования и компропорционирования.

12.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

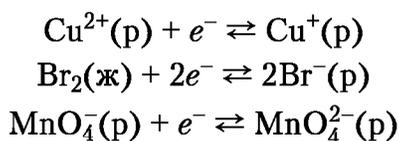
Для реакций, не связанных с изменением степеней окисления элементов, характерны небольшие стехиометрические коэффициенты, нахождение которых обычно не вызывает трудностей. Напротив, реакции окисления-восстановления часто имеют сложную стехиометрию. Примером может служить окисление минерала пирита FeS_2 кислородом:



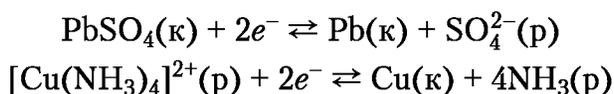
Поэтому нахождение стехиометрических коэффициентов реакций окисления-восстановления часто оказывается непростой задачей, которую решают с применением специально разработанных приемов. Рассмотрим *метод полуреакций*, обычно применяемый к реакциям в водных растворах.

Ключевая задача этого метода — составление уравнений полуреакций. При использовании этого метода каждая окислительно-восстановительная реакция представляется как алгебраическая сумма двух полуреакций: полуреакции восстановления окислителя и полуреакции окисления восстановителя. Составляя уравнения полуреакций, для неэлектролитов и слабых электролитов записывают формулы их молекул, а для сильных электролитов — формулы только тех ионов, в состав которых входят атомы элементов, изменяющих в результате реакции степени окисления. От обычных ионных уравнений уравнения полуреакций отличаются наличием в них символов электронов.

Уравнения многих полуреакций очень просты. В них присутствуют всего три вида частиц: электроны и две формы соединений одного и того же элемента:



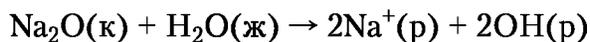
Одна из них — *окисленная форма* — содержит атомы элемента в более высокой степени окисления. В приведенных примерах окисленными формами являются Cu^{2+} , Br_2 и MnO_4^{-} . Другая — *восстановленная форма* — содержит атомы этого же элемента в более низкой степени окисления. В приведенных примерах восстановленные формы — это Cu^{+} , Br^{-} и MnO_4^{2-} . Немного сложнее уравнения полуреакций типа:



В этих полуреакциях наряду с атомами элементов, изменяющих степени окисления, присутствуют сульфат-ионы SO_4^{2-} и молекулы NH_3 , все атомы которых сохраняют постоянные степени окисления, а сами эти ионы и молекулы имеют одинаковый состав в левой и правой частях уравнения.

Сложнее других полуреакции с участием кислородсодержащих анионов (оксоанионов) типа NO_3^{-} , MnO_4^{-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В результате восстановления оксоанионы могут терять все входящие в их состав атомы кислорода или часть этих атомов. Например, перманганат-ион в результате восстановления в кислой среде превращается в катион Mn^{2+} , теряя четыре атома кислорода. При восстановлении перманганат-иона в нейтральной и слабощелочной среде образуется оксид марганца(IV) MnO_2 , в ходе этой реакции MnO_4^{-} отдает два атома кислорода.

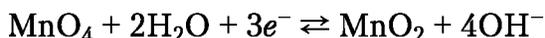
Составляя полуреакции восстановления оксоанионов, принимают, что атомы кислорода в оксоанионах имеют формальную степень окисления -2 , хотя даже в ионных кристаллах оксидов щелочных и щелочноземельных металлов действительный заряд оксид-ионов O^{2-} не достигает этого значения. В соответствии со степенью окисления -2 предполагают, что атомы кислорода, отщепляющиеся от оксоанионов, реагируют с водой так же, как оксид-ионы, попадающие в раствор при разрушении кристаллических решеток ионных оксидов:



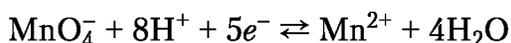
т.е. предполагают, что при взаимодействии одного иона O^{2-} с молекулой воды образуются два иона OH^{-} :



В соответствии с этим предположением полуреакцию восстановления перманганат-иона в нейтральной среде можно записать:



При разрушении оксоанионов в кислой среде, где имеется избыток ионов H^+ , образуются не гидроксид-ионы, а молекулы воды:



Для связывания одного атома кислорода в степени окисления -2 при этом расходуется два катиона H^+ .

Полуреакции, составленные с использованием описанных приемов, приведены в справочниках, где они записаны как полуреакции восстановления, т.е. в левой части уравнения — окисленная форма, а в правой — восстановленная (табл. 12.2). Это сделано для того, чтобы не повторять в таблицах одну полуреакцию дважды, сначала как полуреакцию окисления, а затем как полуреакцию восстановления.

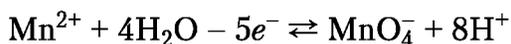
Например, с помощью рассмотренного выше уравнения восстановления перманганат-иона в кислой среде можно описать не только этот процесс, но и окисление катиона Mn^{2+} .

Таблица 12.2

Примеры полуреакций и их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
$\text{S}(\text{к}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}(\text{р})$	-0,447
$\text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 4\text{H}^+(\text{р}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{р}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+0,172
$\text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{р})$	+0,401
$\text{I}_2(\text{к}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{р})$	+0,536
$\text{MnO}_4^-(\text{р}) + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}(\text{р})$	+0,564
$\text{MnO}_4^-(\text{р}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{к}) + 4\text{OH}^-(\text{р})$	+0,588
$\text{Fe}^{3+}(\text{р}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{р})$	+0,771
$\text{NO}_3^-(\text{р}) + 3\text{H}^+(\text{р}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-0,94
$\text{NO}_3^-(\text{р}) + 4\text{H}^+(\text{р}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+0,96
$\text{O}_2(\text{г}) + 4\text{H}^+(\text{р}) + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+1,229
$\text{MnO}_4^-(\text{р}) + 8\text{H}^+(\text{р}) + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{р}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+1,51
$\text{Co}^{3+}(\text{р}) + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{р})$	+1,808
$\text{F}_2(\text{г}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{р})$	+2,87

Для этого достаточно поменять местами левую и правую части уравнения:



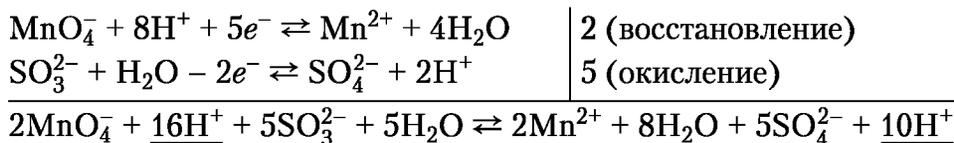
Используя полуреакции, можно составить уравнение реакции окисления-восстановления. Рассмотрим процесс составления уравнения на примере реакции между перманганатом калия KMnO_4 и сульфитом натрия Na_2SO_3 в присутствии H_2SO_4 .

Прежде чем приступить к составлению уравнений, следует определить, какую роль играют каждая молекула и ион в данной реакции, т.е. назвать окислитель и восстановитель, а также те молекулы и ионы, атомы которых не изменяют степеней окисления. Если одно из веществ, участвующих в реакции, содержит атом в высшей возможной для данного элемента степени окисления, то это вещество — окислитель. Наоборот, вещество, содержащее атом в низшей из возможных для данного элемента степеней окисления, — восстановитель. Если оба вещества, участвующих в реакции, содержат атомы в промежуточных степенях окисления, то определить, какое из веществ будет окислителем, а какое — восстановителем, можно с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (см. параграф 12.3).

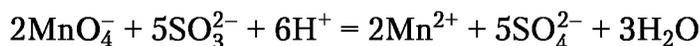
В рассматриваемом примере перманганат калия содержит марганец в высшей степени окисления +7, и поэтому он может играть только роль окислителя. Сульфит натрия содержит серу в промежуточной степени окисления +4 и может быть и окислителем, и восстановителем. В данном случае в присутствии сильного окислителя — перманганата калия — сульфат натрия является восстановителем. Разбавленная серная кислота окислительно-восстановительными свойствами не обладает. Она играет роль источника катионов водорода, т.е. обеспечивает кислую реакцию среды.

После этого следует составить или найти в справочнике нужные уравнения полуреакций, а затем получить их алгебраическую сумму. Для этого обе полуреакции нужно записать одну под другой. Причем ту полуреакцию, которая описывает восстановление окислителя, следует привести в табличной форме, а вторую полуреакцию нужно преобразовать: перенести все члены уравнения из левой части в правую и наоборот так, чтобы она превратилась в полуреакцию окисления восстановителя. Перед сложением надо все члены уравнения первой полуреакции умножить на число электронов, отдаваемых восстановителем во второй полуреакции, а все члены второй полуреакции следует умножить на число электронов, присоединяемых окислителем в первой полуреакции. После этого все члены левых и правых частей уравнения полуреакций суммируются. Таким образом, получается уравнение реакции окисления-восстановления в сокращенной ионной форме.

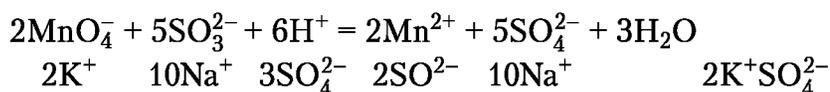
Для рассматриваемой реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде уравнение полуреакции восстановления MnO_4^- переписываем без изменений, а уравнение полуреакции окисления SO_3^{2-} получаем из табличного уравнения (см. табл. 12.2, уравнение 2)¹, меняя местами его левую и правую части.



Справа от вертикальной черты записываем наименьшие множители, делающие равными числа электронов в обеих полуреакциях. Умножив все члены уравнения на эти множители, складываем их. После приведения однородных членов уравнения (катионы H^+ , молекулы H_2O) получаем сокращенное ионное уравнение реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде:



Для получения молекулярной формы уравнения под формулой каждого иона записываем формулу иона противоположного знака (противоиона), указывая стехиометрическим коэффициентом число противоионов, необходимое для полной нейтрализации заряда иона, присутствующего в сокращенном ионном уравнении:



Объединяя формулы ионов в формулы солей или молекул, получаем уравнение в молекулярной форме:



12.3. Окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы

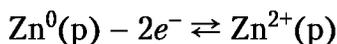
Особенностью всех полуреакций является участие электронов. Электроны могут выступать в качестве химических реагентов и продуктов, а полуреакции, которые до сих пор рассматривались только как прием для расчета стехиометрических коэффициентов, часто практически используют в ус-

¹ Здесь для простоты в качестве восстановленной формы приведен сульфит-ион SO_3^{2-} . Уравнение в табл. 12.2 отражает тот факт, что преобладающей формой существования серы(IV) в водных растворах являются гидратированные молекулы SO_2 .

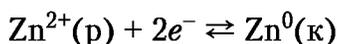
тройствах, называемых *гальваническими полуэлементами* или *электродами*.

Самый простой электрод состоит из металлической пластинки и раствора, содержащего гидратированные катионы этого металла. Примером такого электрода может служить цинковая пластинка, погруженная в раствор сульфата цинка (рис. 12.1).

После погружения пластинки в раствор на ее поверхности происходят два взаимно противоположных процесса: атомы кристаллического цинка теряют электроны и переходят в раствор:



а катионы цинка осаждаются на поверхности кристаллов пластинки и приобретают электроны, превращаясь в атомы:



В результате первого процесса пластинка приобретает отрицательный заряд, так как электроны, первоначально уравновешивавшие заряд катионов, остаются в кристаллической решетке пластинки. По мере того как число переходящих в раствор катионов увеличивается, отрицательный заряд пластинки возрастает. Увеличение отрицательного заряда пластинки замедляет переход катионов в раствор и ускоряет их осаждение из раствора. Через некоторое время после погружения пластинки в раствор скорости обеих реакций выравниваются, наступает равновесие, описываемое уравнением

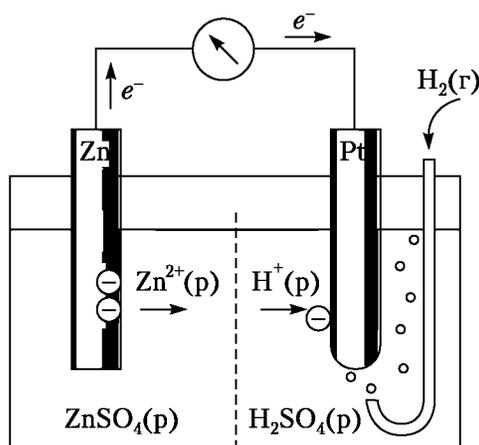
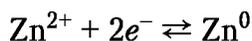
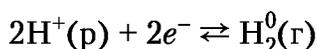


Рис. 12.1. Гальванический элемент, состоящий из цинкового и водородного электродов

а пластинка приобретает некоторый электрический потенциал. Абсолютное значение потенциала одного отдельно взятого электрода измерить нельзя. Оценить числовое значение этого потенциала можно только путем измерения разности потенциалов между рассматриваемым электродом и каким-то другим электродом, потенциал которого известен. Измерение электродного потенциала можно сравнить с измерением высоты гор и глубины морских впадин, где за нулевую точку условно принят уровень моря. Абсолютную высоту точки на поверхности Земли, т.е. расстояние между этой точкой и центром земного шара, определить невозможно, так же как невозможно измерение абсолютного значения электродного потенциала. В соответствии с международным соглашением электродные потенциалы отсчитывают относительно потенциала стандартного водородного электрода.

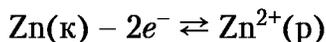
Водородный электрод представляет собой более сложное устройство, чем цинковый. Для его изготовления платиновую пластинку погружают в водный раствор серной кислоты, через который пропускают газообразный водород (см. рис. 12.1). На поверхности платиновой пластинки устанавливается равновесие:



Поскольку в реакции, определяющей потенциал водородного электрода, участвуют катионы H^+ и газообразный водород, его потенциал определяется как активностью (концентрацией) катионов H^+ в растворе H_2SO_4 , так и давлением газообразного водорода. Если a_{H^+} в растворе равна 1 моль/л, а давление газообразного водорода равно 101,3 кПа, такой электрод называют *стандартным водородным электродом*.

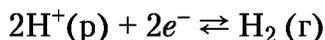
Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при всех температурах.

Цинковый электрод можно соединить с водородным так, как это показано на рис. 12.1, и получить *гальванический элемент*. На цинковом электроде этого элемента будет проходить полуреакция окисления металлического цинка:



Катионы цинка будут уходить в раствор, а цинковая пластинка в результате накопления электронов приобретет отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда заста-

вит электроны переходить по внешней электрической цепи на платиновую пластинку водородного полуэлемента. Получив электроны, платиновая пластинка превратится в их источник и на ней будет проходить полуреакция восстановления гидратированных протонов:



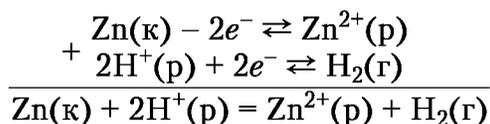
Из-за этого в растворе H_2SO_4 водородного электрода будут накапливаться избыточные анионы SO_4^- . Эти избыточные анионы будут переходить в раствор ZnSO_4 цинкового электрода сквозь разделяющую растворы мембрану, а им навстречу будут двигаться избыточные катионы Zn^{2+} .

Если измерить электродвижущую силу ЭДС этого элемента при *стандартных условиях* ($p_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л), то окажется, что ЭДС = $-0,763$ В, т.е. будет измерен *стандартный электродный потенциал* цинкового электрода $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$.

Стандартный электродный потенциал — числовое значение электродного потенциала, измеренное в стандартных условиях относительно стандартного водородного электрода.

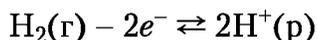
Рассмотрим суммарную реакцию, происходящую в гальваническом элементе, который состоит из цинкового и водородного полуэлементов. Реакция — результат сложения полуреакций этих полуэлементов-электродов.

Обе полуреакции, записанные ниже, должны быть записаны строго одна под другой без сдвига:

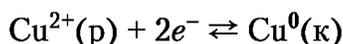


Таким образом, эта реакция является окислительно-восстановительной реакцией растворения металлического цинка в водных растворах кислот.

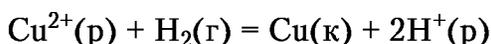
Заменим цинковый электрод на медный, т.е. на аналогичное устройство, в котором вместо цинковой пластинки взята медная, а вместо 1 М раствора ZnSO_4 — 1 М раствор CuSO_4 . Соединив медный электрод со стандартным водородным, получим новый гальванический элемент. В его полуэлементах будут проходить иные реакции: в водородном полуэлементе — полуреакция окисления H_2 с получением гидратированных протонов:



а в медном — полуреакция восстановления гидратированных катионов Cu^{2+} в металлическую медь:



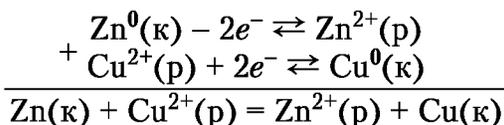
Измерение ЭДС этого элемента позволяет определить стандартный потенциал медного электрода $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0,337$ В. Суммирование полуреакций дает реакцию восстановления катиона $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$ газообразным H_2 до металлической меди:



Отличие медного электрода от цинкового состоит в том, что его стандартный потенциал положителен, а у цинкового электрода — отрицателен.

Если составить гальванический элемент из цинкового и медного электродов, то происходящую в нем реакцию можно представить как сумму полуреакций.

Обе полуреакции, записанные ниже, должны быть записаны строго одна под другой без сдвига,



Электродвижущая сила этого элемента равна разности $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$, т.е. $+0,337 - (-0,763) = 1,100$ В. Значит, ЭДС гальванических элементов (окислительно-восстановительных реакций) можно вычислять, вычитая из алгебраически большего стандартного потенциала алгебраически меньший стандартный потенциал. Другими словами,

электродвижущая сила окислительно-восстановительной реакции в стандартных условиях равна разности стандартных окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов окислителя и восстановителя

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл}}^\circ - E_{\text{восст}}^\circ \quad (12.1)$$

В рассматриваемом гальваническом элементе, составленном из медного и цинкового электродов, катионы меди играют роль окислителя, а металлический цинк — восстановителя.

Если расположить все металлы в порядке возрастания числовых значений E° , то образуется ряд стандартных электродных потенциалов металлов, известный также под более кратким названием ряда напряжений металлов (табл. 12.3).

Стандартные электродные потенциалы металлов

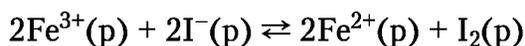
Электрод	Электродная полуреакция	E° , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ (р) + e ⁻ ⇌ Li(к)	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ (р) + e ⁻ ⇌ K(к)	-2,925
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Ca(к)	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ (р) + e ⁻ ⇌ Na(к)	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Mg(к)	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ (р) + 3e ⁻ ⇌ Al(к)	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Mn(к)	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Zn(к)	-0,763
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Fe(к)	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Cd(к)	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Co(к)	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Ni(к)	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Sn(к)	-0,136
2H ⁺ /H	2H ⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ H ₂ (г)	0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Cu(к)	+0,337
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ (р) + e ⁻ ⇌ Ag(к)	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ (р) + 2e ⁻ ⇌ Hg(ж)	+0,850
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ (р) + 3e ⁻ ⇌ Au(к)	+1,498

Стандартные электродные потенциалы E° — количественные характеристики систем, состоящих из металла и гидратированных катионов в водном растворе. Электрод Li⁺(р)/Li(к) обладает самым большим отрицательным потенциалом, поэтому металлический литий будет самым сильным восстановителем, если в результате реакции образуются гидратированные катионы Li⁺. Электрод Au³⁺(р)/Au(к) имеет самый большой положительный потенциал. Это говорит о том, что, восстанавливаясь до металла, катион Au³⁺ — самый сильный окислитель из всех катионов, приведенных в табл. 12.3. Все металлы с отрицательными значениями E° растворяются в кислотах с выделением водорода. Все металлы с положительными E° не растворяются. Каждый из металлов, обладающих меньшим значением E° , способен восстанавливать до элементного состояния катионы любого другого металла, имеющего большее значение, если эта реакция не тормозится поверхностными пленками типа пленки Al₂O₃, покрывающей металлический алюминий.

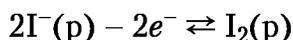
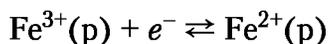
12.4. Уравнение Нернста, направление протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах и константы их равновесия

Участие электронов в протекании полуреакций кажется естественным только при наличии металлов, в которых существует «электронный газ». Между тем существует огромное число реакций окисления-восстановления, которые протекают в водных растворах между гидратированными ионами или между ионами и молекулами. Более того, эти реакции можно проводить как сумму двух полуреакций, проходящих в полуэлементах-электродах, соединенных в гальванический элемент. Следовательно, и для таких реакций участие в них электронов является физической реальностью.

В качестве примера рассмотрим реакцию



Ее можно реализовать с помощью гальванического элемента, состоящего из двух полуэлементов-электродов (рис. 12.2), в которых протекают полуреакции



Полуреакция окисления иодид-ионов записана упрощенно. В присутствии избытка I^{-} молекулы I_2 образуют растворимые в воде анионы I_3^{-} .

Как очевидно из рис. 12.2, устройство обоих электродов, служащих для отдельного проведения этих полуреакций,

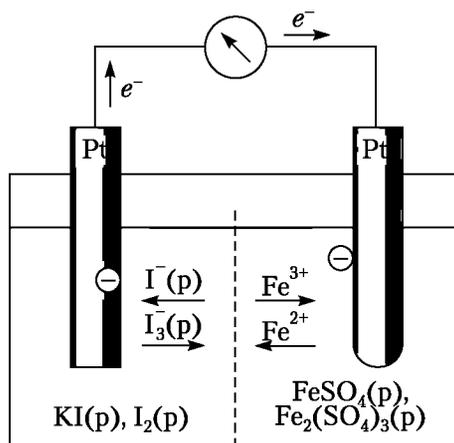


Рис. 12.2. Гальванический элемент, состоящий из двух окислительно-восстановительных электродов

почти такое же, как и у водородного электрода. В водные растворы погружены платиновые пластинки, которые служат в качестве сборника электронов в левом полуэлементе и источника электронов в правом.

Следовательно, реакции окисления-восстановления, проходящие в растворах, можно рассматривать как суммы или разности полуреакций, имеющих совершенно определенные значения E° (см. табл. 12.2).

Для установления количественной связи между ЭДС гальванического элемента и константой равновесия протекающей в нем реакции служит *уравнение Нернста*. Оно выражает зависимость электродного потенциала от активностей потенциал определяющих веществ полуреакций:

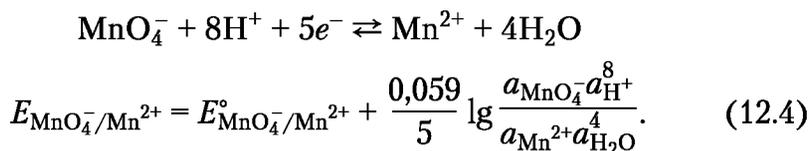
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Pa_{\text{окисл}}}{Pa_{\text{восст}}}, \quad (12.2)$$

где E — окислительно-восстановительный электродный потенциал при произвольных условиях; E° — стандартный электродный потенциал (табличная величина); R — универсальная газовая постоянная; T — температура; n — число электронов, принимаемых окисленной формой при превращении ее в восстановленную форму; F — постоянная Фарадея; $Pa_{\text{окисл}}$ — произведение активностей окисленной формы и всех ионов и молекул, записываемых в уравнении вместе с этой формой в левой части полуреакции; $Pa_{\text{восст}}$ — произведение активностей восстановленной формы и всех ионов и молекул, записываемых в уравнении полуреакции вместе с этой формой в правой части полуреакции. Активности берутся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам перед формулами компонентов.

После подстановки числовых значений констант R , F и $T = 298,15$ К и в результате замены натурального логарифма на десятичный уравнение Нернста принимает вид

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{Pa_{\text{окисл}}}{Pa_{\text{восст}}}. \quad (12.3)$$

Например, для полуреакции



Если учесть, что в водных растворах активность воды равна единице, то уравнение (12.4) приобретает следующий вид:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (12.5)$$

Использование уравнения Нернста позволяет вычислять ЭДС гальванического элемента не только в стандартных условиях в соответствии с уравнением (12.1), но и тогда, когда активности веществ, оказывающих влияние на электродный потенциал, не равны единице.

Например, ЭДС гальванического элемента, изображенного на рис. 12.2, можно вычислить как разность электродного потенциала $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ электрода, в котором окисленной формой являются катионы Fe^{3+} , а восстановленной — катионы Fe^{2+} , и электродного потенциала $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ электрода, в котором окисленной формой являются молекулы I_2 , а восстановленной — иодид-ионы I^- :

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}. \quad (12.6)$$

После подстановки в уравнение (12.6) выражений, полученных на основании уравнения Нернста (12.2) и иллюстрирующих зависимость электродных потенциалов от активностей потенциалопределяющих частиц, получаем

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{I}_2}}{a_{\text{I}^-}^2} = \\ &= \Delta E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{I}^-}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{I}_2}}. \end{aligned} \quad (12.7)$$

Значение $\Delta E^\circ = 0,771 - 0,536 = 0,235$ В.

При достижении состояния равновесия активности реагентов и продуктов реакции приобретут равновесные значения, а ЭДС гальванического элемента станет равной нулю:

$$0 = \Delta E^\circ + \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{I}^-}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{I}_2}}. \quad (12.8)$$

Выражение, стоящее под знаком логарифма, при этом станет равным величине, обратной константе равновесия:

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{I}^-}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{I}_2}}; \\ 0 &= \Delta E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} = \Delta E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K \end{aligned} \quad (12.9)$$

или

$$RT \ln K = F\Delta E^\circ. \quad (12.10)$$

В общем случае, когда в реакции принимает участие n электронов, справедливо уравнение

$$RT \ln K = nF\Delta E^\circ, \quad (12.11)$$

из которого очевидно, что константа равновесия может быть больше единицы только при $\Delta E^\circ > 0$. Иными словами,

реакции окисления-восстановления протекают слева направо только тогда, когда ЭДС гальванического элемента, образованного из полуэлементов-электродов, является положительной величиной.

Такой гальванический элемент может совершать работу. Это заключение находится в соответствии со вторым началом термодинамики, согласно которому самопроизвольно протекают лишь реакции, имеющие отрицательные ΔG . Из уравнения (5.15) получаем общую связь между ЭДС (ΔE°) гальванических элементов, $\Delta G_{\text{реакции}}$ и константой равновесия K :

$$-\Delta G_{\text{реакции}} = RT \ln K = nF\Delta E^\circ. \quad (12.12)$$

Эту взаимосвязь часто используют для точных электрохимических определений константы равновесия и изменения энергии Гиббса окислительно-восстановительных реакций, так как значения электродвижущих сил можно измерять с высокой точностью. Выше уже была приведена для последней рассматриваемой реакции $\Delta E^\circ = 0,235$ В. Используя значение $F = 96\,485$ Кл/моль, $R = 8,314$ Дж/(моль · К) и $T = 298,15$ К, получаем для этой реакции $\Delta E^\circ = -22,67$ кДж и $K = 9,38 \cdot 10^3$. Таким образом, равновесие реакции окисления иодид-иона I^- катионом Fe^{3+} смещено в сторону образования I_2 и Fe^{2+} довольно сильно.

Результаты расчета $\Delta G_{\text{реакции}}$ и констант равновесия, полученные при использовании стандартных электродных потенциалов, применимы не только к процессам в гальванических элементах, но и к окислительно-восстановительным реакциям, протекающим при непосредственном смешении растворов.

12.5. Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и сельском хозяйстве

Окислительно-восстановительные процессы играют особую роль в жизнедеятельности клетки и биосферы, так как

именно они лежат в основе клеточного биосинтеза и биоэнергетики. Фотосинтез — процесс фотохимического восстановления. Он состоит из большого числа стадий; ключевыми среди них являются окислительно-восстановительные стадии. Результат этих реакций — синтез основных веществ клетки: углеводов (сахаров), липидов (жиров), протеинов (белков) и нуклеиновых кислот. Источник энергии в клетке — реакции окисления углеводов и липидов кислородом воздуха, которые происходят вследствие дыхания растений и животных. Масштабы этих процессов таковы, что, по выражению В. И. Вернадского, живые организмы Земли, взятые в целом, являются самой мощной химической силой на земной поверхности.

Составная часть биосферы — почва. Почвы содержат большое число окислительно-восстановительных систем, среди которых наиболее важны соединения железа в степенях окисления +2 и +3: $\text{Fe}^{2+}(\text{p})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, $\text{Fe}^{3+}(\text{p})$, FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, соединения марганца в степенях окисления +2, +3, +4: $\text{Mn}^{2+}(\text{p})$, MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , соединения серы и азота.

Сельскохозяйственные растения могут нормально развиваться только в оптимальном интервале окислительно-восстановительных потенциалов почвы. Слишком низкие потенциалы почвы возникают в результате интенсивно идущих восстановительных реакций. Слишком высокие потенциалы обусловлены накоплением соединений с элементами в высших степенях окисления. И слишком высокие, и слишком низкие потенциалы почвы создают неблагоприятные для растений условия и снижают продуктивность возделываемых культур. При интенсивном земледелии возникает необходимость регулирования окислительно-восстановительных потенциалов почвы. Для этого проводится осушение или орошение полей, вносятся химические средства регулирования окислительно-восстановительного потенциала, в том числе определенные органические удобрения.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Нитрификация, осуществляемая в природе микробами *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*, может быть изображена следующей схемой:

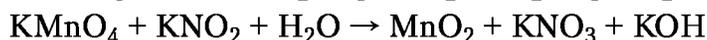


Вычислите степени окисления азота во всех этих соединениях. Какой процесс (окисление или восстановление) происходит на каждой из стадий приведенной схемы?

2. При разложении растительных и животных организмов во влажной среде образуются фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 . Вычислите степени окисления фосфора в этих молекулах. Какую роль (окислителя или восстановителя) могут играть эти вещества?

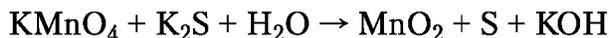
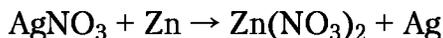
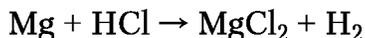
3. Вычислите степени окисления выделенных атомов в следующих соединениях: HNO_3 , K_2CrO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , S_8 , SO_3 , KNO_2 , KCrO_2 , Na_2S , KI , O_2 , FeSO_4 , HClO_4 , KClO_3 . Какие роли (окислителей или восстановителей) могут играть эти вещества в реакциях?

4. В приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте стехиометрические коэффициенты:



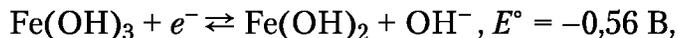
Укажите: а) межмолекулярные реакции; б) реакции диспропорционирования; в) реакции компропорционирования.

5. В приведенных ниже уравнениях окислительно-восстановительных реакций расставьте стехиометрические коэффициенты:

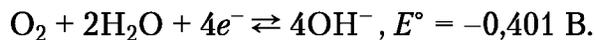


В каждой из реакций назовите окислитель и восстановитель, укажите окисленную и восстановленную форму каждого из элементов, изменяющих степень окисления. Пользуясь данными табл. 12.2 и 12.3, докажите, что эти реакции протекают в заданном направлении самопроизвольно.

6. Какой из гидроксидов железа — $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является преобладающей формой существования этого элемента в почве, находящейся в контакте с кислородом воздуха? Для полуреакции



а для полуреакции



Глава 13

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В результате успешного освоения материала этой главы студент должен:

знать

- строение внутренней координационной сферы;
- определения понятий: «комплексообразователь», «лиганд», «координационное число комплексообразователя», «дентатность лиганда», «частная и общая константа устойчивости», «частная и общая константа нестойкости»;

уметь

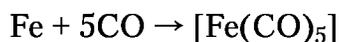
- определять в составе внутренней координационной сферы комплексообразователь и лиганды, донорные атомы лигандов;
- рассчитывать заряд внутренней координационной сферы;

владеть

- представлениями о природе химической связи в комплексных соединениях, многоядерных комплексах, хелатном и макроциклическом эффектах.
-

13.1. Основные представления о структуре комплексных соединений

В переводе с лат. *complexus* означает сочетание. Действительно, очень многие комплексные соединения получают из двух или трех веществ, часто — из солей, например:



Продукт такого синтеза характеризуется собственной стехиометрией, собственными физическими и химическими свойствами, совершенно отличными от свойств исходных веществ.

Другое название комплексных соединений — *координационные соединения* — характеризует их важнейшую структурную особенность — наличие у них *координационной (внут-*

ренней) сферы. В состав координационной сферы входят **комплексообразователь** (центральный атом или ион) и **лиганды** (молекулы или ионы, непосредственно связанные с комплексообразователем). При написании формул координационную сферу (комплекс) заключают в квадратные скобки. Заряд координационной сферы равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов и может быть положительным, отрицательным и нулевым. Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют *внешнюю сферу* комплексного соединения. Сумма зарядов внешнесферных ионов равна по абсолютному значению заряду внутренней координационной сферы, но противоположна ему по знаку заряда. Если внутренняя сфера имеет нулевой заряд, то внешняя сфера отсутствует. В координационной сфере различные ее части располагаются в пространстве друг относительно друга строго определенным образом. На рис. 13.1 показаны

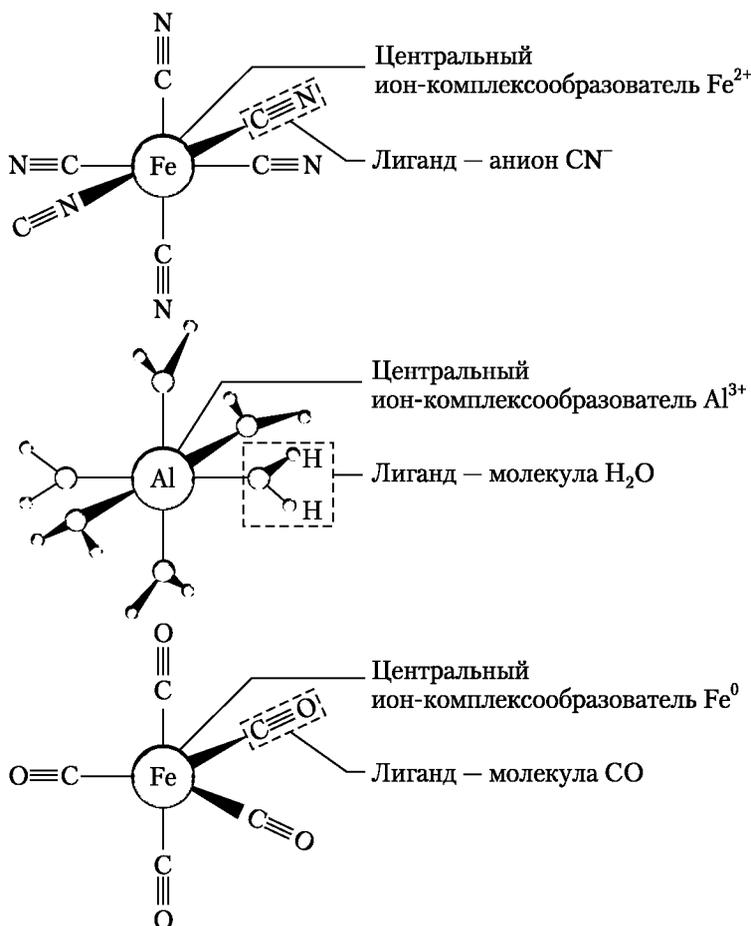


Рис. 13.1. Структуры координационных сфер $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

структуры координационных сфер комплексных соединений, для которых выше приведены реакции образования.

Координационная сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет форму октаэдра. Она образована центральным ионом (катионом Fe^{2+}) и шестью лигандами (цианид-ионами CN^-), ее заряд равен сумме зарядов Fe^{2+} и шести анионов CN^- : $2 + (-6) = -4$. Внешняя сфера комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ состоит из катионов K^+ , суммарный заряд которых равен $+4$.

У аквакатиона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ центральный ион-комплексобразователь — катион Al^{3+} , а лиганды — шесть молекул воды. Так как молекулы воды имеют нулевой заряд, заряд комплекса равен заряду катиона Al^{3+} . Эта координационная сфера также имеет форму октаэдра. Внешнесферными ионами в соединении $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ служат хлорид-ионы Cl^- . Их суммарный заряд равен -3 .

Комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ состоит только из внутренней координационной сферы, которая имеет форму тригональной бипирамиды. Роль комплексобразователя в ней играет атом железа, лигандами являются пять молекул оксида углерода(II) CO .

Число атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным ионом или атомом, называется *координационным числом* комплексобразователя. Координационное число алюминия в соединении $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и координационное число железа в соединении $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равно шести. Координационное число железа в соединении $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ равно пяти. Наиболее распространенные координационные числа — шесть и четыре. Координационное число комплексобразователя и конфигурация координационной сферы тесно взаимосвязаны.

13.2. Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилами Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) наименования комплексных соединений образуются следующим образом. Независимо от заряда координационной сферы сначала называют анион, а затем — катион, как это делается в названиях простых солей. В названии координационной сферы (вне зависимости от того, заряжена она или нет) перечисляют все ее составные части справа налево, при этом сначала называют число лигандов, затем сами лиганды и, наконец, комплексобразователь с указанием его степени окисления. Для обозначения числа лигандов используют греческие чис-

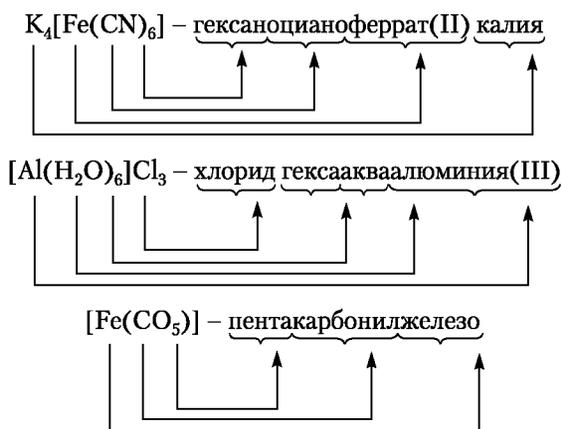
**Распространенные лиганды
и их названия в координационной сфере**

Лиганд	Название	Лиганд	Название	Лиганд	Название
F^-	фторо	$:OH^-$	гидроксо	$:CN^-$	циано
Cl^-	хлоро	$H_2O:$	аква	$:SCN^-$	тиоцианато
Br^-	бromo	$:NH_3$	аммин	$:NCS^-$	изотиоцианато
I^-	иодо	$:CO$	карбонил	$:NO_2^-$	нитро

Примечание. Электронные пары указывают, какой атом связывается с комплексообразователем.

ловые приставки: 1 — моно, 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта, 8 — окта (моно часто опускается). Названия некоторых распространенных лигандов приведены в табл. 13.1. Если координационная сфера заряжена положительно, то комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже. Если координационная сфера имеет нулевой заряд, то комплексообразователь называют также по-русски, но в именительном падеже. Если координационная сфера заряжена отрицательно, то комплексообразователь называют по-латыни, при этом латинское окончание *-um* отбрасывают и заменяют на окончание *-at*, характерное для анионов. Степень окисления комплексообразователя указывают в скобках римскими цифрами.

Например, рассмотренные в предыдущем разделе комплексные соединения называются так:



Названия комплексных соединений более сложного состава образуют, используя дополнительные правила:

1) если координационная сфера содержит разные лиганды, то сначала называют отрицательно заряженные лиганды (анионы), потом — электронейтральные лиганды (молекулы);

2) если название лиганда содержит греческие числовые приставки, а также во избежание неоднозначного понимания строения лиганда, число лигандов указывают при помощи умножающих приставок: 2 — бис, 3 — трис, 4 — тетракис. Например, комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ с лигандом этилендиамином (en) называется хлорид диамминбис (этилендиамин) никеля(II).

13.3. Хелаты и комплексы с макроциклическими лигандами

Каждый из лигандов, перечисленных в табл. 13.1, может занимать только одно координационное место у центрального атома-комплексобразователя. Такие лиганды называют *монодентатными*. Число монодентатных лигандов в координационной сфере равно координационному числу комплексобразователя. Многие лиганды содержат два или более атомов, способных участвовать в координации. Такие атомы называют *донорными* (смысл этого названия станет ясен после рассмотрения природы химической связи в комплексных соединениях). Например, оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ имеет два донорных атома кислорода, а этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — два донорных атома азота. Это примеры *бидентатных* лигандов. Бидентатный лиганд может занимать в комплексе два координационных места. Диэтилентриамин содержит три донорных атома азота и является *тридентатным* лигандом. Анион четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты — этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА) имеет два донорных атома азота и четыре донорных атома кислорода, являясь *гексадентатным* лигандом.

Дентатность лиганда равна числу донорных атомов, образующих связи с комплексобразователем.

Лиганды, содержащие два или более донорных атомов, объединяют под названием *полидентатные лиганды* (табл. 13.2).

Многие комплексные соединения, содержащие полидентатные лиганды, являются *хелатами*. На рис. 13.2, *а* и *б* видно, что бидентатные лиганды связываются с комплексобразователем сразу в двух точках, захватывают его подобно клешням рака, откуда и происходит название хелатов — клешневидные комплексы (от греч. *chele* — клешня). Характерная особенность хелатных соединений — образование циклических группировок атомов (хелатных циклов), включающих атом

Полидентатные лиганды

Формула	Название в координационной сфере	Сокращенное обозначение	Дентатность
$^{-}:OOC-COO:^{-}$	Оксалато	ox	2
$\ddot{N}H_2-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$	Этилендиамин	en	2
$\ddot{N}H_2-CH_2CH_2-\ddot{N}H-CH_2CH_2-\ddot{N}H_2$	Диэтилен-триамин	dien	3
$\begin{array}{c} ^{-}:OOCCH_2 \\ ^{-}:OOCCH_2 \end{array} \rangle \ddot{N}-CH_2CH_2-\ddot{N} \langle \begin{array}{c} CH_2COO:^{-} \\ CH_2COO:^{-} \end{array}$	Этилендиаминтетраацетато	ЭДТА	6

Примечание. Электронные пары указывают донорные атомы.

металла. Хелатообразующие лиганды или уже имеют, или приобретают в процессе образования комплексного соединения удобную для координации геометрическую форму — *конформацию*. Например, оксалат-ион (см. рис. 13.2, *a*)

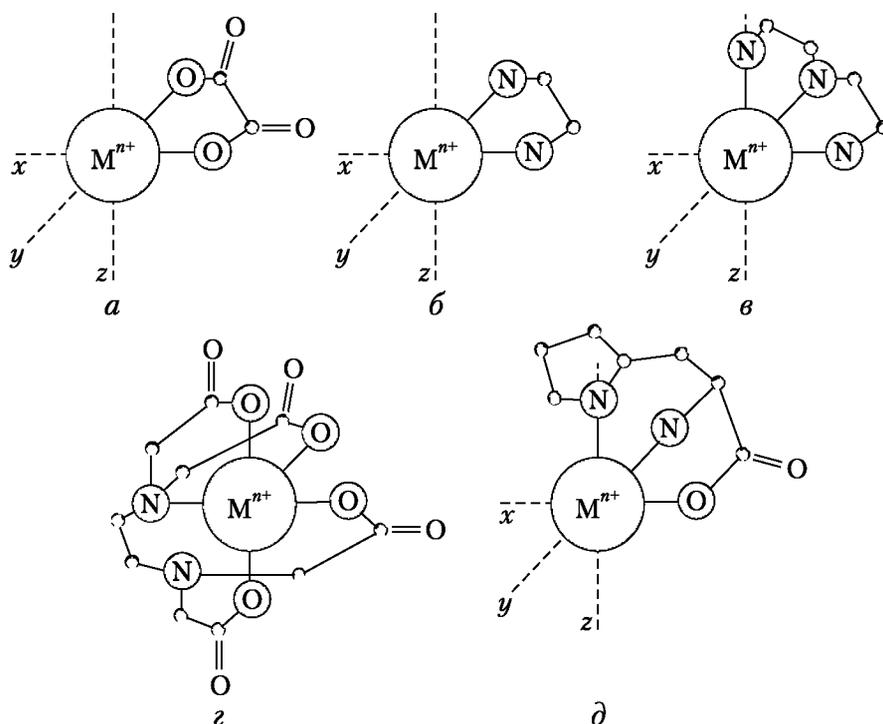


Рис. 13.2. Октаэдрические конфигурации комплексных ионов, содержащих в качестве лигандов:

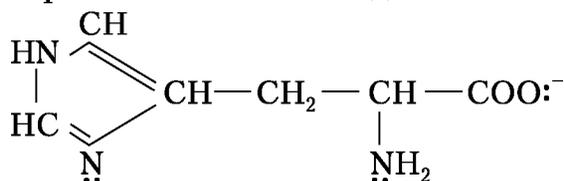
a — оксалат-ион; *б* — этилендиамин; *в* — диэтилен-триамин; *z* — этилендиаминтетраацетат-ион; *д* — анион аминокислоты гистидина

сохраняет присущую ему плоскую геометрию и занимает своими донорными атомами кислорода две позиции в октаэдрической координационной сфере катиона M^{n+} . При этом образуется один пятичленный хелатный цикл, состоящий из катиона M^{n+} и цепочки $-O-C-S-O-$.

Несколько сложнее происходит координация этилендиамина (en) и диэтилентриамина (dien) (см. рис. 13.2, б, в). Эти лиганды имеют свободное осевое вращение вокруг связей C—C. При координации они принимают необходимые для нее конформации и также образуют пятичленные циклы: этилендиамин — один, а диэтилентриамин — два.

Еще более сложную конформационную перестройку при координации претерпевает этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА), который в свободном состоянии имеет близкую к плоской развернутую конформацию, изображенную в табл. 13.2. При образовании комплекса он обертывается вокруг катиона M^{n+} (рис. 13.2, г). Свернутая конформация позволяет образовывать шесть связей и октаэдрическую координационную сферу. При этом ЭДТА образует с катионом M^{n+} пять пятичленных хелатных циклов.

Способность к образованию сложных хелатных комплексов присуща не только специально разработанным лигандам типа этилендиамина или этилендиаминтетраацетат-иона. Напротив, природные хелатообразующие лиганды очень многочисленны. Например, анион аминокислоты гистидина имеет два донорных атома азота и один атом кислорода:



Октаэдрические координационные сферы многих двухзарядных катионов могут включать в свой состав два таких аниона. Фрагмент этой структуры показан на рис. 13.2, д.

Еще более сложны, чем хелатообразующие, *макроциклические лиганды*. В макроциклических комплексах донорные атомы располагаются внутри большого почти плоского кольца-цикла, в центре которого находится ион-комплексобразователь. Один из простых макроциклических комплексов — комплекс Ni^{2+} с тетраэтилентетраамином (рис. 13.3, а). Его дальний аналог — плоский комплекс магния — *хлорофилл* имеет гораздо более сложную структуру (рис. 13.3, б). Синтетические макроциклические полиэфирные лиганды — *краун-*

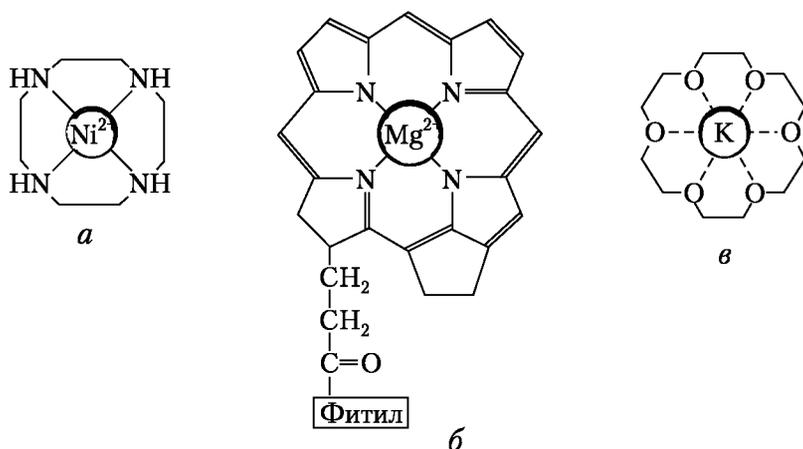


Рис. 13.3. Макроциклические комплексные соединения, образованные:

a — циклическим тетраэтилтетраамином с катионом Ni²⁺; *б* — плоским порфириновым каркасом хлорофилла с катионом Mg²⁺; *в* — циклическим полиэфиром 18-краун-6 с катионом K⁺

*эфир*ы (рис. 13.3, *в*) обладают необычным свойством образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов.

И хелатообразующие, и макроциклические лиганды важны тем, что их комплексные соединения обладают высокой устойчивостью в водных растворах.

Еще бóльшую устойчивость нередко проявляют макроциклические лиганды, имеющие в свободном виде структуру «корзины» или «клетки». Эти макроциклы называются *криптандами*. Их комплексы с катионами — *криптаты* (рис. 13.4) — относятся к типу «гость — хозяин». «Хозяин» —

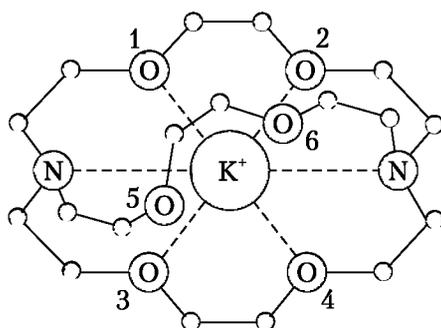


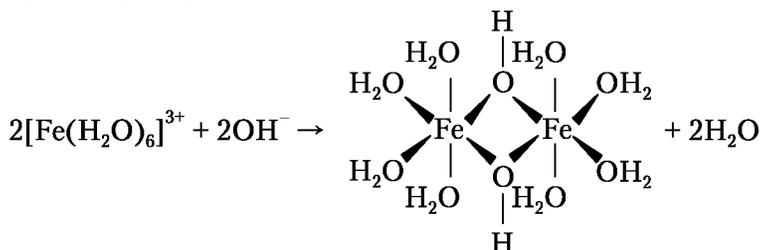
Рис. 13.4. Структура криптата [2.2.2] калия:

в плоскости рисунка расположены два донорных атома азота и катион калия, находящийся в нише криптата; над плоскостью — шесть хелатных циклов с четырьмя донорными атомами кислорода, отмеченными цифрами 1, 2, 3, 4; под плоскостью — три хелатных цикла с двумя донорными атомами кислорода, отмеченными цифрами 5 и 6

это криптанд, «гость» — катион, входящий в полость крип-танда и покидающий ее. Такие координационные системы обладают специфической избирательностью по отношению к катионам того же размера, что и полость лиганда-хозяина. Избирательность проявляется в особой прочности комплекса с данным катионом, а сам акт образования комплекса может служить механизмом распознавания катиона биохимической системой.

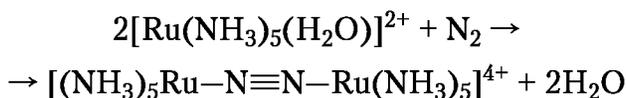
13.4. Многоядерные комплексы

До сих пор рассматривались координационные сферы с единственным центральным атомом. Но многие лиганды обладают способностью входить одновременно в координационные сферы двух центральных атомов. Простейший пример такого комплекса — продукт соединения двух аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



Этот *двухъядерный* комплекс представляет собой сочетание двух октаэдров. Оба катиона Fe^{3+} сохраняют в нем октаэдрические сферы, которые связаны мостиковыми гидроксильными группами. Нетрудно представить, что соединение двухъядерного комплекса с одноядерным даст *трехъядерный* комплекс. Слияние многоядерных комплексов приводит к образованию осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таков механизм образования всех студенистых нерастворимых гидроксидов.

Роль мостиков, соединяющих координационные сферы многоядерных комплексов, могут играть самые различные молекулы и атомы. Например, молекула азота при обычных температурах и давлении способна в водных растворах образовывать двухъядерный комплекс:

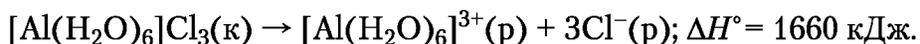


В ферредоксинах, цитохромах, нитрогеназах существуют многоядерные соединения, в которых атомы железа или атомы железа и молибдена связаны через атомы серы.

13.5. Комплексные соединения в водных растворах

Растворение комплексных соединений. Существуют кристаллические, жидкие и газообразные комплексные соединения. При обычных условиях типично кристаллическое состояние. Жидкие и газообразные комплексные соединения встречаются редко. Наличие заряда у координационной сферы и противоположно заряженные внешнесферные ионы придают кристаллическим комплексным соединениям большое сходство с обычными солями. Как и в солях, внешнесферные ионы и координационные сферы связаны в кристаллах электростатическими силами. Очень важное свойство комплексных соединений — способность растворяться в воде и других растворителях.

При растворении кристаллического комплексного соединения в воде его кристаллическая решетка разрушается, а координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются. Этот процесс протекает по механизму диссоциации сильных электролитов. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ и $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ представляют собой хорошо растворимые в воде кристаллы. Их растворение сопровождается полным отделением внешнесферных ионов, гидратацией и значительными тепловыми эффектами:



Пентакарбонилжелезо $[Fe(CO)_5]$ — легко летучая жидкость, хорошо растворимая в неполярных растворителях, например в бензоле, и нерастворимая в воде.

Чаще всего именно в растворах проявляется главное химическое свойство комплексных соединений — способность к разнообразным химическим превращениям с участием и изменением координационной сферы. Именно в растворах происходят каталитические биохимические реакции, ускоряемые активными центрами ферментов, координационными по своей природе. Комплексные соединения в растворах имеют для химии, биохимии, агрохимии и почвоведения гораздо большее значение, чем в кристаллическом состоянии.

Константы устойчивости. Комплексный ион в водном растворе не обладает абсолютной устойчивостью. Лиганды его координационной сферы могут замещаться молекулами воды. И наоборот, при взаимодействии аквакатиона с другими частицами (молекулами или анионами), присутствующи-

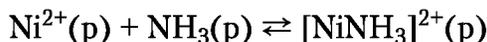
ми в растворе, может происходить постепенное замещение молекул воды координационной сферы на эти частицы.

Рассмотрим равновесие обмена лигандов на примере реакции, происходящей при пропускании газообразного аммиака через водный раствор соли никеля. В водном растворе катион Ni^{2+} существует в виде комплексного катиона гексаакваникеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Взаимодействие этого аквакатиона с аммиаком происходит в шесть ступеней, каждая из которых представляет собой обратимую реакцию и характеризуется собственной константой равновесия. Константы равновесия каждой из ступеней образования комплексного соединения называют частными константами устойчивости.

На первой ступени место одной молекулы воды в координационной сфере занимает молекула аммиака и образуется катион пентаквваамминникеля(II):



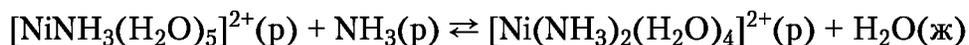
Обычно для простоты записи формулы молекул воды в уравнениях подобных реакций опускают:



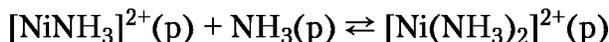
В этом случае комплексный катион называют катионом моноамминникеля(II) и частную константу устойчивости для первой ступени записывают так:

$$K_{1\text{уст}} = \frac{[[\text{NiNH}_3]^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

На второй ступени замещения молекул воды в аквакатионе никеля аммиаком образуется катион тетрааквадиамминникеля(II)



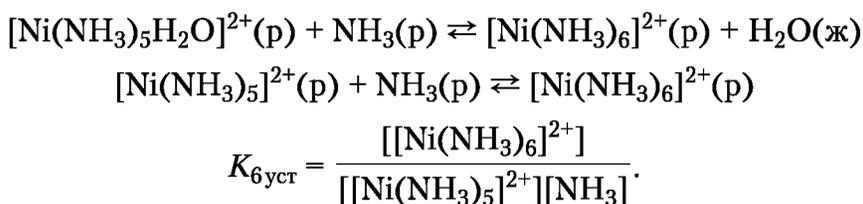
При упрощенной записи комплексный катион называют катионом диамминникеля(II):



Константа устойчивости для второй ступени равна

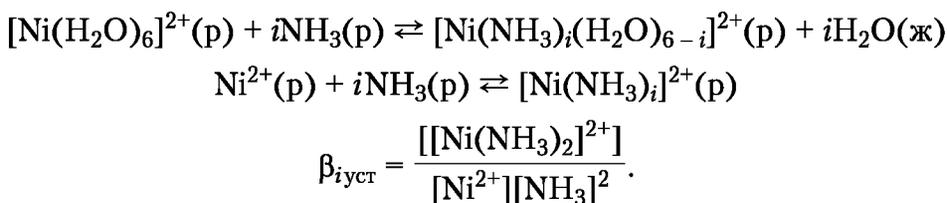
$$K_{2\text{уст}} = \frac{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[[\text{NiNH}_3]^{2+}][\text{NH}_3]}$$

Третья, четвертая и пятая ступени описываются аналогичными уравнениями, поэтому перейдем сразу к последней, шестой ступени:



Каждая из частных констант устойчивости является мерой для сравнения прочности комплекса с числом лигандов, равным i , с комплексом, имеющим на одну молекулу лиганда меньше ($i - 1$).

Если же сравнивать комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_i(\text{H}_2\text{O})_{6-i}]^{2+}$, во внутренней координационной сфере которого содержится несколько молекул лигандов (i принимает значения от одного до шести) с исходным аквакатионом, то мерой прочности его будет *общая константа устойчивости* $\beta_{i\text{уст}}$, отвечающая реакции:



Числовые значения общих и частных констант устойчивости взаимосвязаны.

Общая константа устойчивости равна произведению частных констант устойчивости:

$$\beta_{i\text{уст}} = K_{1\text{уст}} K_{2\text{уст}} \dots K_{i\text{уст}}.$$

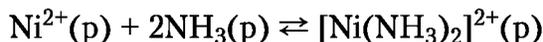
Например, для катиона диамминникеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, который образуется на второй ступени замещения молекул воды в аквакатионе молекулами аммиака, общая константа устойчивости равна произведению частных констант устойчивости для первой $K_{1\text{уст}}$ и второй $K_{2\text{уст}}$ ступеней замещения:

$$\beta_{2\text{уст}} = \frac{[[\text{NiNH}_3]^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[[\text{NiNH}_3]^{2+}][\text{NH}_3]}.$$

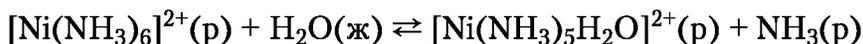
После сокращения равновесной концентрации катиона моноамминникеля $[[\text{NiNH}_3]^{2+}]$ в числителе и знаменателе получаем

$$\beta_{2\text{уст}} = \frac{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^2}.$$

Таким образом, общая константа устойчивости — это константа равновесия для обратимой реакции образования данного комплексного соединения из аквакатиона:



Константы нестойкости. Последовательность реакций комплексообразования обратна последовательности реакций так называемой диссоциации комплексных соединений, которые в действительности являются реакциями замещения лигандов координационной сферы молекулами воды. Для первой ступени «диссоциации» катиона гексаамминникеля(II)



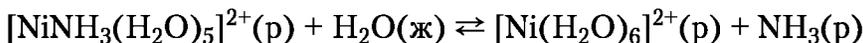
или упрощенно



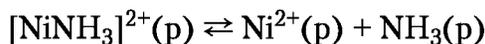
частная константа нестойкости равна

$$K_{6\text{нест}} = \frac{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Ni}^{2+}][(\text{NH}_3)_6]^{2+}}.$$

Для последней, шестой ступени «диссоциации»



или в упрощенной записи



частная константа нестойкости равна

$$K_{1\text{нест}} = \frac{[[\text{Ni}]^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}{[[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}]}$$

Каждой из ступеней «диссоциации» внутренней координационной сферы отвечает своя частная константа нестойкости $K_{i\text{нест}}$. Произведение частных констант нестойкости дает общую константу нестойкости $\beta_{i\text{нест}}$.

Взаимосвязь констант устойчивости и нестойкости. *Константы устойчивости и нестойкости — взаимнообратные величины:*

$$K_{i\text{уст}} = 1/K_{i\text{нест}};$$

$$\beta_{i\text{уст}} = 1/\beta_{i\text{нест}}.$$

Для иллюстрации связей между $K_{i\text{уст}}$, $K_{i\text{нест}}$, $\beta_{i\text{уст}}$ и $\beta_{i\text{нест}}$ приведена таблица числовых значений этих величин для амми-

ачных комплексов никеля (табл. 13.3), из которой очевидно, что частные константы устойчивости не очень велики. Это значит, что лиганд NH_3 замещает в координационной сфере лиганд H_2O не очень эффективно. На рис. 13.5 показано, какую долю от общего содержания никеля в растворе имеет каждый из семи комплексных катионов Ni^{2+} , $[\text{NiNH}_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Видно, что эти доли сильно зависят от равновесной концентрации свободного аммиака. Каждый из пяти частично замещенных комплексов имеет максимум при определенной концентрации NH_3 . Для широкой области концентраций от 10^{-4} до 1 моль/л характерно сосуществование комплексов с различным числом молекул NH_3 в координационной сфере. Доля аквакатиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ приближается к 100% при очень низкой концентрации аммиака в растворе (меньше 10^{-5} моль/л). Наоборот, при очень высокой концентрации аммиака (выше 10 моль/л) к 100% приближается доля катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, что свидетельствует о практически полном замещении молекул воды в аквакатионе молекулами аммиака.

Зависимость констант устойчивости и нестойкости от температуры. Как и любая химическая реакция, комплексообразование в растворах сопровождается уменьшением $\Delta G_{\text{реакции}}$, а ΔG имеет энтальпийный и энтропийный вклады:

$$-RT \ln K_{\text{уст}} = \Delta G_{\text{компл}} = \Delta H_{\text{компл}} - T \Delta S_{\text{компл}}$$

Вклады ΔH и $-T \Delta S$ обычно соизмеримы и невелики, так как реакции комплексообразования в водных растворах — это реакции обмена лигандов (табл. 13.4). Устойчивость комплексов в растворах слабо зависит от температуры.

Соотношения между последовательными константами устойчивости. Из табл. 13.3 и 13.4 очевидно, что при ступен-

Таблица 13.3

Частные и общие константы устойчивости и нестойкости комплексов катиона Ni^{2+} с аммиаком

<i>i</i>	Комплекс	$K_{i\text{уст}}$	$\beta_{i\text{уст}}$	$K_{i\text{нест}}$	$\beta_{i\text{нест}}$
1	$[\text{NiNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}(\text{p})$	$6,17 \cdot 10^2$	$6,17 \cdot 10^2$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
2	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{p})$	$1,74 \cdot 10^2$	$1,07 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$
3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{p})$	$5,38 \cdot 10^3$	$5,78 \cdot 10^6$	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}(\text{p})$	$1,55 \cdot 10$	$8,93 \cdot 10^7$	$6,47 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
5	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}(\text{p})$	5,59	$5,00 \cdot 10^8$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
6	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{p})$	1,08	$5,38 \cdot 10^8$	0,93	$1,86 \cdot 10^{-8}$

**Термодинамические характеристики некоторых реакций
комплексообразования при 298 К (25°С)**

Реакция комплексообразования	$\lg \beta_{уст}$ (298 К)	$\lg \beta_{уст}$ (323 К)	ΔH_{298}° , кДж	$-T\Delta S_{298}^{\circ}$, кДж ($T = 298$ К)
$Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	5,03	4,83	-33,5	44,6
$Ni^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)]^{2+}$	7,48	7,25	-37,7	-5,0
$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	7,95	7,08	-66,9	+21,3
$Ni^{2+} + 2en \rightleftharpoons [Ni(en)_2]^{2+}$	13,78	13,33	-76,1	-2,6
$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,74	8,13	-102,9	+53,0
$Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}$	18,18	17,51	-113,8	+10,0
$Li^+ + ЭДТА \rightleftharpoons [LiЭДТА]^{3-}$	2,79	2,79	+0,4	-16,2
$Mg^{2+} + ЭДТА \rightleftharpoons [MgЭДТА]^{2-}$	8,69	8,76	+12,97	-62,6
$Ni^{2+} + ЭДТА \rightleftharpoons [NiЭДТА]^{2-}$	18,45	18,45	31,8	-73,5
$Ni^{2+} + ТЭТА^* \rightleftharpoons [NiТЭТА]^{2+}$	22,18	21,41	-130,0	+2,5

* ТЭТА – тетраэтиленetetраамин.

чатом замещения воды одним и тем же лигандом, например в рядах $[NiNH_3]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_3]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(en)]^{2+}$, $[Ni(en)_2]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, наблюдается монотонное увеличение общих констант устойчивости, замедляющееся с увеличением числа лигандов, заместивших воду в координационной сфере центрального иона. Нарушение этого общего правила рассматривают обычно как признак перестройки геометрии координационной сферы центрального иона.

Хелатный и макроциклический эффекты. Из табл. 13.4 очевидно, что бидентатный лиганд этилендиамин (en), входя в координационную сферу катиона Ni^{2+} , образует гораздо более прочные комплексы, чем аммиак NH_3 .

Повышенная устойчивость комплексных соединений с полидентатными лигандами называется *хелатным эффектом*.

Мерой хелатного эффекта служит разность логарифмов констант устойчивости хелата и комплексного соединения с монодентатными лигандами при условии, что оба лиганда образуют связи с комплексообразователем посредством донорных атомов одного и того же элемента, и при равном чис-

ле молекул воды, замещенных лигандами в координационной сфере комплексообразователя. Например, для сравнения прочности комплексных катионов этилендиаминникеля(II) и диамминникеля(II) нужно вычислить разность логарифмов частной константы устойчивости для первой ступени образования комплексного соединения никеля с этилендиамином $K_{1уст} [Niен]^{2+}$ и общей константы устойчивости $\beta_{2уст}$, характеризующей прочность комплексного катиона $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$, в котором так же, как и в $[Niен]^{2+}$, существуют две связи Ni—N:

$$\lg K_{1уст} [Niен]^{2+} - \lg \beta_{2уст} [Ni(NH_3)_2]^{2+} = 7,48 - 5,03 = 2,45.$$

Таким образом, расчет показывает, что в результате образования одного хелатного цикла прочность комплексного соединения возрастает в 282 раза.

Наибольший вклад в хелатный эффект вносит энтропийный фактор, так как вероятность отрыва от комплексообразователя монодентатного лиганда намного выше по сравнению с вероятностью отрыва полидентатного лиганда. Например, если одна из аминогрупп этилендиамина оторвется от комплексообразователя, то вторая аминогруппа, связанная с комплексообразователем, будет препятствовать выходу молекулы $H_2N-CH_2CH_2-NH_2$ из состава комплекса. Вероятность одновременного отрыва обеих аминогрупп мала.

Максимальная устойчивость проявляется в хелатах с пятичленными циклами. Хелатный эффект усиливается в комплексах с полидентатными лигандами, образующими несколько циклов с одним комплексообразователем. Один из самых сильных хелатообразующих лигандов — этилендиаминтетраацетат-ион, который может образовать пять пятичленных циклов (см. рис. 13.2, з). Даже катионы Li^+ и Mg^{2+} дают с ЭДТА довольно прочные комплексы (см. табл. 13.4).

Повышенная устойчивость комплексных соединений с макроциклическими лигандами называется *макроциклическим эффектом*.

Мерой этого эффекта для комплекса катиона Ni^{2+} с тетраэтилентетраамином $[NiТЭТА]^{2+}$ служит разность $\lg \beta_{уст}$ этого комплекса и комплекса $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, так как молекула тетраэтилентетраамина содержит четыре донорных атома N и занимает четыре координационных места у центрального иона-комплексообразователя. Эта разность

$$\lg \beta_{уст}([NiТЭТА]^{2+}) - \lg \beta_{уст}([Ni(NH_3)_4]^{2+}) = 22,18 - 7,95 = 14,23.$$

Таким образом, комплекс с макроциклическим лигандом в 10^{14} раз прочнее комплекса с аммиаком.

Хелатный и макроциклический эффекты дают возможность получать чрезвычайно прочные комплексные соединения. Рисунок 13.5 наглядно показывает, насколько эффективнее хелатообразователь этилендиамин как лиганд по сравнению с NH_3 . Если равновесная концентрация свободного этилендиамина составляет всего 10^{-3} моль/л, то 95% никеля связаны в комплекс $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, а при такой же концентрации свободного аммиака более половины общего содержания никеля в растворе присутствует в виде аквакатиона. Для полного же связывания в комплекс катиона Ni^{2+} тетраэтилен-траамином достаточна равновесная концентрация этого макроциклического лиганда 10^{-19} моль/л.

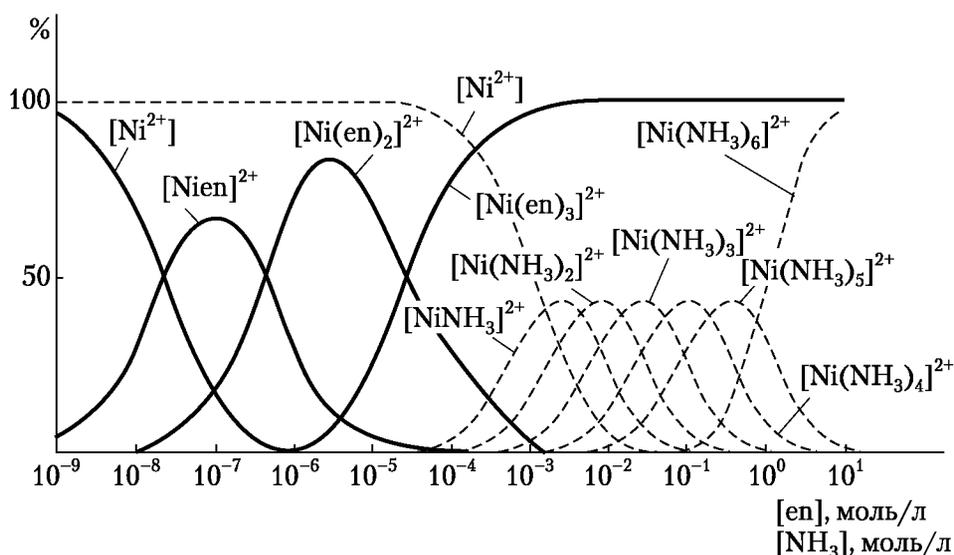


Рис. 13.5. Доля (%) комплексных катионов никеля с различным числом молекул этилендиамина (сплошные линии) и молекул аммиака (пунктирные линии) в координационной сфере в зависимости от концентрации свободных молекул в растворе

Влияние заряда иона-комплексообразователя. Заряд — не единственная характеристика, определяющая способность катиона образовывать комплексы в водных растворах. Важны, кроме заряда, радиус и электронная конфигурация валентных оболочек. Но эти факторы, которые будут рассмотрены в теории координационной связи, меньше влияют на константы устойчивости, чем заряд иона z , с ростом которого при практически одинаковом радиусе катиона прочность комплексных соединений увеличивается:

Центральный ион	Na ⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Th ⁴⁺
Ионный радиус (пм)	102	100	104	100
$\lg K_1[\text{MF}]^{z-1}$	—	1,04	3,56	7,65
$\lg K_1[\text{MON}]^{z-1}$	—	1,46	3,90	10,11
$\lg \beta[\text{Цитрат}]^{*z-3}$	0,70	4,68	8,37	13,0
$\lg \beta[\text{ММЭДТА}]^{z-4}$	1,79	10,59	15,5	25,3

* Цитрат — анион лимонной кислоты $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$.

13.6. Теория координационной связи

Комплексные соединения очень многочисленны и разнообразны по строению своих координационных сфер, а значит, и по своим химическим и физическим свойствам. Теория координационной связи должна давать ответы на следующие вопросы.

1. Чем определяются координационные числа и геометрические характеристики координационных сфер?

2. Чем определяются энергия и полярность координационных химических связей?

3. Как заряд и электронное строение центральных ионов связаны с термодинамической устойчивостью комплексов в водных растворах?

4. Какие факторы определяют способность координационных сфер к быстрому или медленному обмену лигандов?

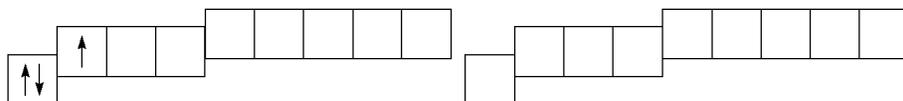
5. Чем обусловлена окрашенность многих комплексных соединений?

6. Чем объясняется наличие у комплексов одних и тех же металлов различных магнитных свойств?

Первые два вопроса приложимы к любому химическому соединению, а не только к комплексным соединениям. Ответы на них даются общей теорией химической связи, в частности теорией молекулярных орбиталей, которая в теории комплексных соединений называется *теорией поля лигандов*. Из-за большой сложности эти вопросы выходят за рамки данного учебника. Вместе с тем все вопросы, кроме второго, имеют качественные ответы в рамках наглядных представлений теории кристаллического поля и метода валентных связей.

Метод валентных связей. Согласно методу валентных связей координационные связи между комплексообразователем и лигандом образуются по донорно-акцепторному механизму, а геометрическая форма координационной сферы определяется типом гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя. Приложение метода валентных свя-

зей к объяснению возникновения и структуры комплексных соединений рассмотрим на примере координационной сферы катиона гексаакваалюминия(III) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ион-комплексобразователь Al^{3+} образуется в результате отщепления от атома алюминия двух $3s$ - и одного $3p$ -электрона. В катионе Al^{3+} имеются незаполненные орбитали на $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -подуровнях, и он может играть роль акцептора электронных пар: $\text{Al}^0 - 3e^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$



Молекулы воды имеют несвязывающие электронные пары (см. рис. 11.13, в) и могут играть роль доноров электронных пар. Атом кислорода, содержащий несвязывающие электронные пары, называют *донорным атомом*. При взаимодействии катиона Al^{3+} с молекулами воды происходит гибридизация одной $3s$ -, трех $3p$ - и двух $3d$ -орбиталей. В результате гибридизации в катионе Al^{3+} появляются шесть равных по энергии и одинаковых по форме sp^3d^2 -гибридных орбиталей, которые перекрываются с орбиталями шести молекул-лигандов. В результате обобществления электронных пар молекул воды образуются шесть σ -связей $\text{Al}-\text{O}$. Координационная сфера $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет форму октаэдра (см. рис. 13.1), которая обусловлена взаимной ориентацией в пространстве шести sp^3d^2 -гибридных орбиталей, занятых шестью электронными парами донорно-акцепторных связей $\text{Al}-\text{O}$.

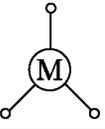
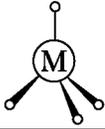
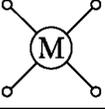
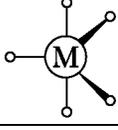
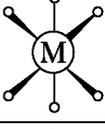
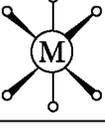
Распространяя теорию валентных связей на другие конфигурации координационных сфер, можно получить удовлетворительное соответствие геометрий координационных сфер и типов гибридизации, которые могут проявлять p - и d -металлы при образовании донорно-акцепторных σ -связей (табл. 13.5).

Теория валентных связей не объясняет существование искаженных октаэдрических сфер. Этой теории присущи и другие недостатки, а именно она не отвечает на вопросы, поставленные в начале данного параграфа, начиная со второго.

Теория кристаллического поля. С точки зрения метода валентных связей координационные связи имеют ковалентную природу. Теория кристаллического поля исходит из предположения о чисто ионной природе связи между комплексобразователем и лигандами.

Рассмотрим для конкретности характер электростатического воздействия лигандов на электроны d -орбиталей в са-

Координационные числа, конфигурации координационных сфер и соответствующие им типы гибридизации

Координационное число	Конфигурация координационной сферы. М – атом или ион-комплексобразователь	Типы гибридизации	Примеры
2	Линейная 	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	Плоская треугольная 	sp^2, sd^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	Тетраэдрическая 	sp^3, sd^3	$[\text{FeCl}_4]^-$
4	Плоская квадратная 	sp^2d	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	Тригонально-бипирамидальная 	sp^3d	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	Правильная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
6	Искаженная октаэдрическая 	sp^3d^2	$[\text{CuЭДТА}]^{2-}$

мой распространенной октаэдрической координационной сфере (рис. 13.6). Как очевидно из рисунка, электроны орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены прямо к лигандам и должны сильнее отталкиваться от электронных пар лигандов, чем электроны орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} слабее отталкиваются лигандами, так как они расположены в пространстве между лигандами. В целом появление лигандов вызывает увеличение энергии d -подуровня с E_1 до E_2 из-за отталкивания между лигандами и d -электронами центрального катиона и одновременно вызывает расщепление d -подуровня на два подуровня: e_g -подуровень с орбиталями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ и t_{2g} -подуровень с тремя более выгодными энергетически d_{xy} , d_{xz} - и d_{yz} -орбиталями (рис. 13.7).

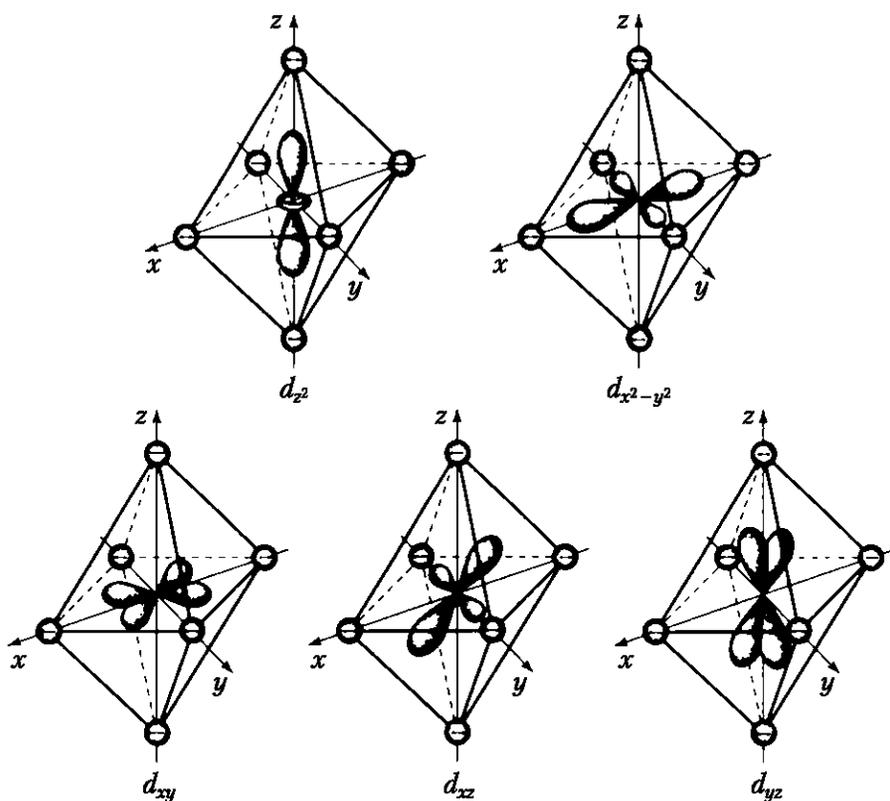


Рис. 13.6. Орбитали d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} в октаэдрическом поле лигандов

Между подуровнями e_g и t_{2g} в результате расщепления возникает разность энергий, называемая *энергией расщепления* $\Delta_{\text{расщ}}$. Это понятие чрезвычайно важно для понимания свойств комплексов d -элементов. Величина энергии расщепления $\Delta_{\text{расщ}}$ колеблется в значительных пределах и определя-

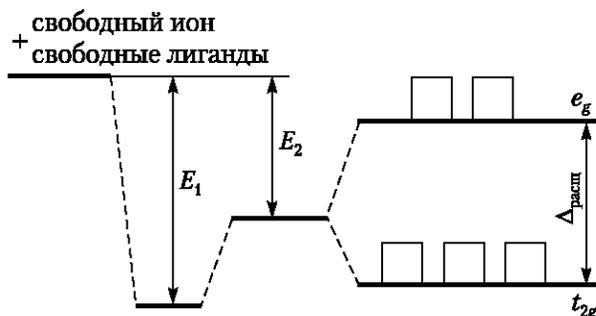
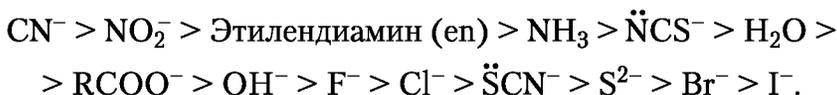


Рис. 13.7. Энергетическая диаграмма взаимодействия иона-комплексобразователя с лигандами, лигандов с d -электронами и расщепления d -подуровня:

E_1 — энергия притяжения лигандов к иону-комплексобразователю без учета взаимодействия с d -электронами; E_2 — энергия притяжения лигандов с учетом их взаимодействия с d -электронами

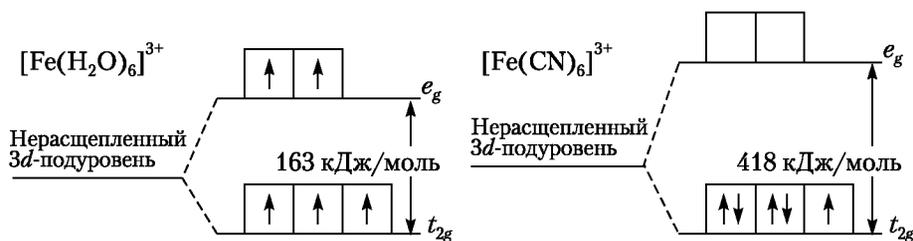
ется зарядом и другими характеристиками центрального иона и природой лиганда. Порядок уменьшения энергии расщепления в зависимости от природы лиганда образует *спектрохимический ряд лигандов*:



Числовые значения энергии расщепления у катионов $3d$ -металлов колеблются от 420 кДж/моль для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до 30 кДж/моль для $[\text{CoI}_4]^{2-}$. Они приблизительно пропорциональны энергиям связей центральный ион — лиганд и проявляются во многих свойствах комплексов, в том числе в спектрах. Важнейшим проявлением $\Delta_{\text{расщ}}$ является энергетическая стабилизация комплексов, их термодинамическое упрочнение. Оно определяется положением лиганда в спектрохимическом ряду, числом электронов на d -подуровне у иона-комплексобразователя и *энергией спаривания электронов P* , т.е. энергией их взаимного отталкивания, если два электрона оказываются на одной орбитали (см. гл. 9, правило Хунда).

Энергия стабилизации в теории кристаллического поля зависит от числовых значений энергии спаривания электронов P и энергии расщепления $\Delta_{\text{расщ}}$. Если $P < \Delta_{\text{расщ}}$, то нижний t_{2g} -подуровень становится энергетически выгодным и орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} заполняются d -электронами полностью. Если же $P > \Delta_{\text{расщ}}$, то действует правило Хунда и нижний t_{2g} -подуровень заполняется сначала тремя электронами и только шестой, седьмой и восьмой электроны попадают на него после заполнения четвертым и пятым электронами e_g -подуровня.

Эта картина наглядно проявляется у катиона Fe^{3+} , имеющего пять электронов на d -подуровне (d^5 -конфигурацию). У этого катиона энергия спаривания электронов P равна -360 кДж/моль, а $\Delta_{\text{расщ}}$ для $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ составляет соответственно 163 и 418 кДж/моль. Поэтому t_{2g} - и e_g -подуровни в $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ заполняются по правилу Хунда, а в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — в соответствии с общим принципом минимума энергии:



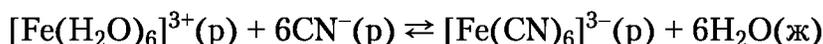
Как очевидно из приведенных электронно-структурных схем, комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет высокий спин, обусловленный пятью неспаренными электронами, а спин комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — низкий, так как у него неспарен единственный электрон. Если учесть, что верхний e_g -подуровень в октаэдрических комплексах лежит выше нерасщепленного $3d$ -подуровня примерно на $0,6\Delta_{\text{расщ}}$, а нижний t_{2g} — ниже примерно на $0,4\Delta_{\text{расщ}}$, то оказывается, что в аквакатионе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ энергия стабилизации равна нулю, так как сумма

$$2 \cdot 0,6\Delta_{\text{расщ}} - 3 \cdot 0,4\Delta_{\text{расщ}} = 0.$$

Напротив, у гексацианоферрат(III)-иона энергия стабилизации весьма велика. С учетом выигрыша от попадания пяти электронов на подуровень t_{2g} и потерь в результате образования двух электронных пар она равна

$$5 \cdot 0,4 \cdot 418 - 2 \cdot 360 = 836 - 720 = 116 \text{ кДж/моль.}$$

Эта энергия вносит значительный вклад в константу устойчивости $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:



$$\beta_{6\text{уст}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

$$\Delta G_{298} = -210,6 \text{ кДж.}$$

Сравним теперь $\Delta_{\text{расщ}}$ рассматриваемых комплексов, чтобы объяснить цвет кристаллических солей и водных растворов. Если вещество поглощает какую-то часть видимого света, то оставшая часть отраженного или пропущенного спектра образует так называемый дополнительный цвет, создающий окраску вещества в кристаллическом состоянии или в растворе. На рис. 13.8 показано, как связаны поглощаемые и дополнительные цвета.



Рис. 13.8. Диаграмма соотношений между цветом поглощаемой части спектра, цветом отраженной части спектра (дополнительным цветом), длинами волн и энергией 1 моль квантов света

У аквакатиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ числовому значению $\Delta_{\text{расщ}} = 163$ кДж/моль соответствует граница видимого красного излучения, поэтому водные растворы солей Fe^{3+} практически бесцветны. Гексацианоферрат(III)-ион имеет $\Delta_{\text{расщ}} = 418$ кДж/моль, что соответствует поглощению в сине-фиолетовой части спектра и отражению в желто-оранжевой. Растворы, содержащие гексацианоферрат(III)-ионы, окрашены в желтый цвет с оранжевым оттенком.

Наконец, из теории кристаллического поля вытекают кинетические следствия. Значения $\Delta_{\text{расщ}}$ катиона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ не велики, что отражает не очень большую энергию связи $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}_2$. У $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ энергия расщепления гораздо больше, что свидетельствует о том, что энергия связи $\text{Fe}^{3+}-\text{CN}$ больше и, следовательно, для отщепления CN^- нужна большая энергия активации. Из экспериментальных же данных известно, что молекулы H_2O в координационной сфере $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеют среднее время жизни около 10^{-2} с, а комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ чрезвычайно медленно отщепляет лиганды CN^- . Соответственно комплексы типа $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, способные к быстрому обмену лигандов, называют *лабильными*, т.е. изменчивыми, подвижными, а комплексы типа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — *инертными*, т.е. бездеятельными.

Теорию кристаллического поля продуктивно используют для объяснения энергий стабилизации, магнитных свойств, окраски комплексов и скорости обмена лигандов. При этом исходят из экспериментальных данных о строении координационных сфер и об их энергетике, почти не предсказывая их. Иными словами, первые два вопроса, поставленные в начале этого параграфа, оставляют без ответов. Наиболее полное объяснение строения и свойств комплексных соединений дает теория поля лигандов.

13.7. Значение комплексных соединений в биологии и сельском хозяйстве

Строение и свойства комплексов, которые обеспечивают работоспособность биоактивных соединений, изучаются новым направлением химии — *бионеорганической химией*. За последние два-три десятилетия исследовано очень много ферментов, соединений типа хлорофилла и гемоглобина, различных комплексов, осуществляющих в клетке перенос электронов, протонов, фосфатных и других групп. Установлено, что при очень небольших содержаниях лабильные соединения ме-

таллов исключительно важны для жизнедеятельности клетки, растительных и животных организмов, в частности для передачи наследственной информации и деятельности нервной системы.

Одновременно развивается направление, ставящее своей целью изучение роли комплексов в минеральном питании растений. Доказано, что фиксация атмосферного азота, ассимиляция растениями углекислого газа, усвоение микроэлементов происходят с участием комплексообразования.

Каждый из этих вопросов сложен и требует еще многочисленных и длительных исследований. В учебнике будут коротко рассмотрены наиболее важные процессы образования биологически активных комплексов при изучении химии элементов.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ является кишечным инсектицидом для борьбы с грызущими насекомыми. Укажите в составе этого комплексного соединения внутреннюю координационную сферу, ион-комплексообразователь, лиганды, ионы внешней сферы. Каково координационное число комплексообразователя в этом соединении? Вычислите заряд внутренней координационной сферы. Назовите это комплексное соединение по номенклатуре ИЮПАК. Выполните те же задания по отношению к следующим комплексным соединениям: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.

2. Назовите следующие комплексные соединения: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$, $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{ox})_2]$, $\text{Na}_2[\text{PbЭДТА}]$. Определите в них заряды ионов-комплексообразователей и их координационные числа.

3. Напишите уравнения реакций для третьей, четвертой и пятой ступеней замещения молекул воды молекулами аммиака в составе аквакатиона никеля и обратных им реакций «диссоциации» аммиачных комплексов. Составьте выражения соответствующих констант устойчивости и нестойкости.

4. Пользуясь рис. 13.5, определите, в виде какого комплекса находится в растворе большая часть никеля при следующих концентрациях аммиака: 10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-2} моль/л.

5. Пользуясь табл. 13.6, определите конфигурации координационных сфер и типы гибридизации комплексообразователей в следующих комплексных соединениях: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{K}[\text{CuCl}_2]$.

6. На основании метода валентных связей объясните, почему молекула NH_3 может быть лигандом, а катион NH_4^+ — нет.

Литература

1. *Громова, О. А.* Нейрохимия макро- и микроэлементов. Новые подходы к фармакотерапии / О. А. Громова, А. В. Кудрин. — М. : Алев-В, 2001.
2. *Карпетьяни, М. Х.* Общая и неорганическая химия / М. Х. Карпетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 2000.
3. *Гринвуд, Н.* Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
4. *Кидин, В. В.* Основы питания растений и применения удобрений : в 2 ч. / В. В. Кидин. — М. : Изд-во РГАУ—МСХА имени К. А. Тимирязева, 2008—2011.
5. *Мамонтов, В. Г.* Общее почвоведение / В. Г. Мамонтов [и др.]. — М. : КолосС, 2006.
6. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Академия, 2004—2007.
7. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия. Химия элементов : в 2 т. / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — 2-е изд. — М. : Изд-во МГУ ; Академкнига, 2007.
8. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии : в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002.
9. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 1. — М. : Советская энциклопедия, 1988; т. 5. — М. : Большая российская энциклопедия, 1998.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: red@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru

Учебное издание

**Князев Дмитрий Анатольевич,
Смарыгин Сергей Николаевич**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

Теоретические основы

Учебник для СПО

Формат 60×90 ¹/₁₆.
Гарнитура «Petersburg». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 15,81.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru