

В.В. Вольхин

Общая химия

Основы химии

**Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия**

Пермь

2002

УДК 541 (075)

ББК 24.1

В72

Рецензенты: кафедра общей химии Уральского государственного технического университета (зав.кафедрой д-р хим. наук, проф. В.Г. Березюк, д-р хим. наук, проф. И.И. Калининченко); д-р хим. наук, проф. А.А. Федоров; д-р хим. наук, проф.С.А. Онорин

Вольхин В.В.

В72 Общая химия. Основы химии: Учеб. пособие / Перм. гос. техн. ун-т. Пермь, 2001. – 512 с.
ISBN 5-88151-309-6

Учебное пособие соответствует государственным образовательным стандартам учебной дисциплины «Химия». В книге на современном уровне изложены следующие разделы курса: вещество, его состояния и превращения, номенклатура неорганических веществ, химические реакции, реакции в водных растворах и в газах, термохимия, элементы химической термодинамики и кинетики, электронное строение атомов, свойства химических элементов и их соединений в свете периодического закона Д.И. Менделеева, химическая связь, твердые тела и жидкости, растворы и их свойства, основы электрохимии. Материал изложен на двух уровнях. Первый из них рассчитан на студентов, изучающих сокращенный курс химии, а второй – на студентов, изучающих расширенный курс. Учтен разный исходный базовый уровень подготовки студентов по химии. Особое внимание уделено организации самостоятельной работы студентов. По ходу изложения теоретического материала в книге приведено 165 примеров с решениями, 264 вопроса, помогающие более глубоко усваивать теоретические положения, 258 задач для самостоятельного решения. Приложения включают в себя справочные данные, позволяющие решать количественные задачи.

Учебное издание рассчитано на студентов высших учебных заведений, обучающихся по техническим специальностям нехимического профиля. Полезно преподавателям химии лицеев, гимназий и колледжей, работающих по углубленным программам, в системе непрерывного образования школа – вуз.

УДК 541 (075)

ББК 24.1

ISBN 5-88151-309-6

© В.В. Вольхин, 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	12
1. Вещество, его состояния и превращения	17
• 1.1. Вещество и поля	17
• 1.2. Агрегатные состояния вещества	20
• 1.3. Физические и химические превращения	21
• 1.4. Элементы, соединения, смеси	22
• 1.5. Законы сохранения	24
Список рекомендуемой литературы	26
Вопросы к главе 1	26
Задачи для самостоятельного решения к главе 1	28
2. Атомы, молекулы и ионы	29
• 2.1. Истоки атомистической теории	29
• 2.2. Открытие электрона	31
• 2.3. Открытие рентгеновских лучей и радиоактивности	32
• 2.4. Ядро атома	33
• 2.5. Изотопы. Атомная единица массы	35
• 2.6. Ионы и их образование	37
• 2.7. Степень окисления	39
• 2.8. Химические формулы	41
• 2.9. Концепция моля	42
• 2.10. Номенклатура неорганических веществ	45
Список рекомендуемой литературы	51
Вопросы к главе 2	52
Задачи для самостоятельного решения к главе 2	54
3. Химические реакции. Реакции в водных растворах	57
• 3.1. Уравнения химических реакций	57
• 3.2. Стехиометрия и количественные расчеты	59
• 3.3. Типы химических реакций	63
• 3.4. Природа водных растворов	65

• 3.5. Количественные расчеты для реакций в растворах.....	68
• 3.6. Реакции осаждения	71
• 3.7. Кислотно-основные реакции	74
• 3.8. Реакции гидролиза	79
• 3.9. Окислительно-восстановительные реакции.....	82
• 3.10. Скорость и равновесие химических реакций	89
• 3.11. Произведение растворимости.....	105
• 3.12. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH.....	112
Список рекомендуемой литературы	116
Вопросы к главе 3	117
Задачи для самостоятельного решения к главе 3	121
4. Газы. Реакции в газах.....	129
• 4.1. Общая характеристика газов. Давление газов.....	129
• 4.2. Законы идеального газа.....	131
• 4.3. Смеси газов. Парциальные давления газов	136
• 4.4. Химические реакции с участием газов	140
• 4.5. Химическое равновесие в системах, включающих в себя газы	142
• 4.6. Взаимосвязь между K_c и K_p	146
• 4.7. Некоторые положения кинетической теории идеальных газов	148
• 4.8. Истечение газов через отверстие в сосуде и диффузия.....	150
• 4.9. Реальные газы	153
Список рекомендуемой литературы	155
Вопросы к главе 4.....	155
Задачи для самостоятельного решения к главе 4	157
5. Термохимия. Элементы химической термодинамики.....	159
• 5.1. Введение в термохимию. Системы, параметры, процессы	159
• 5.2. Температура, теплота, теплоемкость	162
• 5.3. Энтальпия	165
• 5.4. Изменение энтальпии ΔH и его измерение	169
• 5.5. Стандартная энтальпия образования	171
• 5.6. Закон Гесса и энтальпия химических реакций	172
• 5.7. Вычисление энтальпии химических реакций	175
• 5.8. Химические реакции с позиций термодинамики.....	177
• 5.9. Устойчивость химических соединений	189
• 5.10. Топливо как источник энергии	193
Список рекомендуемой литературы	196
Вопросы к главе 5.....	196
Задачи для самостоятельного решения к главе 5	200

6. Электронное строение атомов.....	203
• 6.1. Волновая природа электромагнитных излучений	203
• 6.2. Квантовая теория.....	204
• 6.3. Спектр атома водорода и модель атома по Бору	206
• 6.4. Волновые свойства материи.....	209
• 6.5. Квантовые числа и атомные орбитали	214
• 6.6. Формы атомных орбиталей	216
• 6.7. Электронная конфигурация атомов. Принцип Паули	218
Список рекомендуемой литературы	222
Вопросы к главе 6.....	222
Задачи для самостоятельного решения к главе 6.....	224
7. Периодичность свойств элементов и их соединений	225
• 7.1. Открытие периодического закона и периодической таблицы	225
• 7.2. Информация, содержащаяся в периодической таблице	227
• 7.3. Металлы, неметаллы и металлоиды.....	229
• 7.4. Атомные и ионные радиусы	233
• 7.5. Энергия ионизации и сродство к электрону	236
• 7.6. Электроотрицательность	242
• 7.7. Степень окисления	246
• 7.8. Оксиды и кислородсодержащие кислоты.....	253
Список рекомендуемой литературы	261
Вопросы к главе 7.....	261
Задачи для самостоятельного решения к главе 7.....	265
8. Химическая связь	269
• 8.1. Природа химической связи и свойства веществ	269
• 8.2. Ионная связь. Энергия ионной решетки.....	286
• 8.3. Ковалентная связь. Метод валентных связей	294
• 8.4. Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей.....	309
• 8.5. Металлическая связь. Металлы, полупроводники, сверхпроводники.....	322
• 8.6. Межмолекулярные силы	331
Список рекомендуемой литературы	339
Вопросы к главе 8.....	340
Задачи для самостоятельного решения к главе 8.....	345
9. Твердые тела и жидкости. Растворы	349
• 9.1. Газы, жидкости и твердые тела: строение и некоторые свойства	349
• 9.2. Кристаллическая структура твердых тел	373
• 9.3. Фазовые равновесия и фазовые переходы.....	382

• 9.4. Растворы. Коллигативные свойства растворов.....	394
• 9.5. Коллоидные растворы.....	412
Список рекомендуемой литературы	419
Вопросы к главе 9.....	420
Задачи для самостоятельного решения к главе 9.....	425
10. Электрохимия.....	429
• 10.1. Окислительно-восстановительные реакции в электрохимических системах.....	429
• 10.2. Стандартные электродные потенциалы и электродвижущая сила гальванического элемента	433
• 10.3. Зависимость электродвижущей силы от концентрации. Уравнение Нернста	439
• 10.4. Таблица стандартных потенциалов. Ряд напряжений.....	444
• 10.5. Электролиз расплавов и водных растворов солей	448
• 10.6. Законы Фарадея.....	456
• 10.7. Некоторые области применения электрохимии.....	458
Список рекомендуемой литературы	468
Вопросы к главе 10.....	469
Задачи для самостоятельного решения к главе 10.....	471
Приложения.....	473
Справочная литература.....	491
Основные учебники и учебные пособия	491
Дополнительная литература.....	492
Ответы к задачам	493
Предметный указатель.....	497

Предисловие

Согласно государственным образовательным стандартам высшего профессионального образования предусмотрено изучение курса химии студентами многих специальностей. Но в зависимости от профиля специальностей курс химии существенно различается как по трудоемкости, так и по содержанию. Трудоемкость курса химии для разных групп нехимических специальностей составляет 68 – 102, 119 – 136, 150 – 153, 200 – 204, и 400 – 408 часов. Наличие ряда программ курса химии для разных направлений подготовки специалистов порождает многообразие требований к объему, структуре и содержанию материала в учебно-методической литературе. Пока не удастся строго избирательно удовлетворить запросы студентов, изучающих курс химии по разным учебным программам. Один из возможных выходов из создавшегося положения – создание более универсальных учебных пособий, дающих возможность выбора уровня излагаемого материала применительно к требованиям конкретных учебных программ.

Предлагаемая книга «Общая химия» рассчитана на студентов различных технических специальностей. Материал в ней изложен на двух уровнях. Разделы химии, отнесенные к первому уровню, предназначены для студентов всех основных специальностей, а разделы, отнесенные ко второму уровню, – в основном на студентов тех специальностей, трудоемкость курса химии для которых превышает 150 часов. Например, природа химической связи освещена в разделе 8.1. Этот материал достаточен для студентов, изучающих сокращенный курс химии. Более глубокое рассмотрение ионной, ковалентной и металлической связи проведено в разделах 8.2 – 8.5. Их изучение предусматривается по выбору в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов по ряду специальностей.

Книга «Общая химия» имеет своё назначение в процессе обучения и в связи с этим отличается некоторыми особенностями формы и содержания. В ней предусматривается создание наиболее благоприятных условий для организации самостоятельной работы студентов. По ходу изложения теоретического материала в неё включено 165 примеров с решениями, около 260 вопросов для повторения прочитанного материала и примерно такое же количество задач для самостоятельного решения, которые могут быть использованы студентами для самоконтроля уровня освоения ими изучаемого материала. Для более успешной работы студентов хотелось бы дать им некоторые рекомендации по работе с книгой.

Обращение к студентам. Уважаемые молодые коллеги! Мы действительно становимся коллегами в общем деле: ваша задача – освоить курс химии, а моя – помочь вам в этой работе. Многие не любят читать предисловие. Но на этот раз прошу вас обратить внимание на этот раздел. Приведенные ниже рекомендации помогут вам не только рационально работать с книгой, но и, хочется надеяться, сократят затраты времени на освоение материала.

Начнем с выбора учебника по курсу химии. К настоящему времени выпущено несколько хороших учебников по этому предмету. Надеюсь, что толщина книги окажется не единственным критерием, который определит ваш выбор. При выборе учебника обратите внимание на его содержание и особенности. Одна из особенностей предлагаемой вам книги – множество примеров с подробным изложением методики их решения, большое число вопросов для самоконтроля и задач для самостоятельного решения.

Любая наука тогда полезна для специалиста, когда он умеет применять ее для решения практических задач. Поэтому данная книга построена по следующему принципу: изложено теоретическое положение и сразу же показано, где и как его можно применить, а в конце каждой главы приведена задача, при самостоятельном решении которой (ответы даны в конце книги) можно убедиться в том, освоен или нет соответствующий теоретический материал.

Следует отметить, что химия становится количественной наукой и всё большее число практических задач, касающихся химических превращений, можно решать расчетным путем, не прибегая к эксперименту. Поэтому в данной книге везде, где это возможно, задачи представлены в таком варианте, который предусматривает получение ответа расчетным путем.

Приобретение навыков решения количественных задач имеет, безусловно, положительное значение. У специалистов вырабатывается интуиция оценивать правильность (хотя бы по порядку величины) результатов вычислений, а также формируется ответственность за сделанные выводы и данные по результатам расчетов рекомендации. Помните, что у специалиста нет права заявлять: зачем ко мне придираются, я ошибся всего в 10 раз, это просто арифметическая ошибка. Учебные задачи тоже предусматривают получение реальных решений, т.к. они обычно базируются на материале, взятом из жизни.

Однако ответственность за рекомендации определяется не только правильностью вычислений. Значение имеют те принципы, которые положены в основу вычислений. Обычно вычисления строятся на основе модельных представлений. Модели почти всегда упрощают реальные явления, но к ним прибегают не только из-за незнания каких-либо сторон явления, но и из-за желания упростить методику расчетов. Важно помнить, что наука не позволяет получать абсолютно правильные и единственно верные ответы на поставленные вопросы. Чем выше уровень развития науки или чем полнее мы познаем современный ее уровень, тем более правильными могут оказаться результаты наших расчетов или экспериментов. Важно учиться оценивать уровень возможных ошибок. Некоторые элементарные навыки в этом деле можно получить, если обращать внимание на комментарии, которые приводятся при изложении решений ряда примеров.

Иногда мы забываем, что существуют правила, которыми нужно руководствоваться, выполняя операции с числами или записывая числа, выражающие физические величины. Речь идет о значащих цифрах. Например, записаны числа, выражающие,

казалось бы, одну и ту же величину: $0,002 \text{ г}$ и $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ г}$. Прибавим к каждому из этих чисел $0,0004 \text{ г}$ и получим разные числа – $0,002 \text{ г}$ и $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}$. Если возникли вопросы по результатам такого расчета, то советуем обратиться к приложению 1 и освежить в памяти некоторые правила операций с числами.

В книге использована система единиц СИ, но полностью уйти от применения внесистемных единиц пока не удастся. Они сохраняются в технической литературе, в производственной документации и в обиходе. Поэтому необходимо иметь навыки пересчета одних и тех же величин, представленных в разных единицах. При этом полезным оказывается правило, согласно которому не рекомендуется приводить и использовать в расчетах физические величины без указания единиц, в которых они выражены. Воспитывайте весьма рациональную привычку – выполняя вычисления, проводить одновременно операции с единицами физических величин. Конечный результат вычислений нужно оценивать как по численному значению, так и по единицам, в которых выражается искомая величина. Несоответствие единиц – первый признак возможной ошибки, прежде всего, в выбранной методике вычислений.

Правильность результатов вычислений зависит также от соответствия фазового состояния каждого вещества, принятого в расчете и указанного в условиях задачи. Поэтому весьма желательно взять за правило – в любом уравнении химической реакции указывать фазовые состояния всех веществ.

Не огорчайтесь из-за такого обилия высказанных рекомендаций. Не стремитесь запомнить их сразу. Приобретение полезных навыков предусмотрено самим стилем изложения материала в книге. Важно понимать целесообразность такого подхода и, по крайней мере, не игнорировать возможность усвоить то, что пригодится в будущем.

А теперь хотелось бы дать некоторые советы по работе непосредственно с книгой. Когда кто-либо оказывается в новой местности и предполагает прожить там некоторое время, то в первую очередь у него возникает желание совершить экскурсию по близлежащей округе, чтобы получить общее представление о ней. Приступая к работе с книгой, также полезно ознакомиться, по крайней мере, с ее структурой.

Просмотрите вначале оглавление. Не появилось ли впечатление, что многие темы вы уже изучали и что-то «проходили»? Такое впечатление вполне обосновано. Особенность преподавания химии состоит в том, что одни и те же темы в процессе обучения повторяются многократно. Например, в средней школе изучается строение атома и химическая связь. Перечень знакомых тем можно продолжить. Однако повторное изучение какой-либо темы не есть ее буквальное повторение. Каждый раз повышается уровень изложения материала. Этот процесс образно можно представить как движение по спирали. Совершив один виток и пройдя подобную предыдущей точку, смещаемся на один шаг, надо надеяться – вперед, а не назад. И как спираль бесконечна, так и наше движение в познании природы может продолжаться бесконечно, не достигая абсолютного познания. Так, при изучении «Общей химии» предполагается сделать, по крайней мере, два шага вперед. При переходе от первого этапа ко второму повышается уровень изложения материала. Если на первом этапе изложение материала базируется только на знании алгебры, то освоение ряда разделов на втором этапе требует знания основ дифференциального и интегрального исчисления. Математика в вузах обычно преподается параллельно с химией, и важно следовать принципу обязательного практического применения каждой изучаемой учебной дисциплины.

Книга начинается с введения. Его можно прочитать при первом же знакомстве с книгой или отложить до лучших времен. Хотелось бы предупредить, что не все во введении окажется понятным и, вероятно, встретится неожиданная информация, возникнут вопросы. Учебная литература не детективный роман, но для мотивации процесса познания полезно было бы, чтобы и она порождала интригующие вопросы и желание найти на них ответы. К счастью, химия – это такая наука, которая может пробуждать любознательность. Если при знакомстве с введением у вас возникнут вопросы, постарайтесь найти на них ответы, которые, в свою очередь, могут привести к новым вопросам. Сохраните желание искать ответы на возникающие вопросы не только в данной книге, смелее обращайтесь к специальной и периодической литературе. Если вы еще раз вернетесь к введению после освоения курса химии, то сможете явно ощутить, насколько вам удалось «вырасти» в познавательном плане благодаря усилиям, затраченным на освоение основ химии.

Просмотрев введение, полистайте книгу. Обратите внимание на то, что основные термины выделены в тексте жирным курсивом, а уточняющие – светлым. Выделены также основные определения, формулировки законов. Книга завершается приложениями, в основном, в форме таблиц. В таблицы включены значения ряда физических величин, которые необходимы для решения учебных задач. После приложений приведен перечень дополнительной справочной и учебной литературы. В конце книги дан предметный указатель. Обращайтесь к нему во всех случаях, когда встречаете незнакомый термин, какое-либо новое понятие, введенное впервые в других разделах книги. Предметный указатель поможет быстро найти нужную страницу.

При написании книги «Общая химия» была поставлена задача – создать вам благоприятные условия для самостоятельной работы. Как уже отмечалось, в каждой главе чередуются теоретические положения и практические примеры, иллюстрирующие взаимосвязь теории и практики. В конце главы приводится список рекомендуемой литературы. Даются ссылки на статьи, опубликованные в периодической печати и отражающие современный уровень той или иной проблемы, перспективы ее развития. Каждая глава заканчивается вопросами по прочитанному материалу. Если трудно ответить на вопросы, то нужно вновь обратиться к тексту соответствующих разделов главы. Задачи – завершающий этап самоконтроля. Большинство задач, предусматривающих получение количественных значений заданных величин, имеет ответы в конце книги. Для отдельных задач ответы опущены, и их решение может составить предмет для вашей дискуссии с коллегами.

Какую методику работы с главами книги можно порекомендовать? Если есть ощущение, что материал главы очень знаком, то сразу же обращайтесь к конкретным вопросам и задачам. Может оказаться, что отдельные положения необходимо повторить. Но чаще работу приходится начинать с чтения текста того или иного раздела главы. При первом прочтении текста обращайте внимание на основные теоретические положения, на их взаимосвязь и связь их с решением практических задач. Для более детального усвоения информации целесообразно повторно вернуться к тексту после просмотра вопросов в конце главы. Последовательность вопросов и контрольных задач соответствует последовательности изложения теоретических положений.

Желаю вам успехов в освоении курса химии!

Обращение к преподавателям. Уважаемые коллеги! Одна из задач данной книги – создать условия для самостоятельной работы студентов. Любой специалист должен уметь самостоятельно «добывать» знания, так как ему приходится трудиться в условиях конкуренции, быстрой смены технологий, освоения новых видов продукции. Студентов нужно готовить к такой перспективе. Поэтому целесообразно постепенно уменьшать долю лекций в учебном процессе, усиливать их проблемный характер, что неизбежно приведет к тому, что часть материала студенты будут вынуждены изучать самостоятельно. Конечно, самостоятельная работа студентов не должна оставаться без контроля. Важное значение приобретают практические и семинарские занятия, консультации, контрольные мероприятия.

Химия становится такой учебной дисциплиной, в рамках которой возможно решение комплексных расчетных задач, сформулированных с учетом проблем, соответствующих будущей специальности студентов. Важно, чтобы студенты реально почувствовали современные возможности химии, получили представления об источниках информации и приобрели навыки работы со справочными данными.

Минимум материала по химии, который должны освоить студенты, определяется требованиями государственного образовательного стандарта специальности. Может оказаться, что по отношению к стандарту той или иной специальности книга «Основы химии» содержит избыточный материал. Такая ситуация может сложиться для студентов некоторых специальностей при изучении ими, например, темы «Химическая связь» (восьмая глава). Следует иметь в виду, что раздел 8.1 включает в себя основные положения данной темы, а остальные разделы восьмой главы лишь помогают расширить информацию о конкретных видах химической связи. Обобщающий характер имеет также раздел 9.1 (девятая глава). Руководствуясь стандартами специальности и опираясь на собственный опыт, преподаватель может дать полезные рекомендации студентам каждой специальности по выбору минимального объема изучаемого материала и, вместе с тем, порекомендовать им работать над освоением фундаментальной базы знаний на основе более полного изучения соответствующих глав книги.

Конечно, особого внимания преподавателя заслуживают студенты, заинтересовавшиеся химией. Пусть таковыми окажутся лишь единицы, наша задача – поддерживать и стимулировать у них интерес к изучению расширенного курса химии. С ними нужно работать индивидуально, использовать различные методы поощрения и оценки их знаний. При выборе материала для включения в книгу учитывались интересы любознательных студентов. Прежде всего на них рассчитана информация о ряде перспективных материалов и технологий, о новых идеях. В книге приводятся ссылки на литературу, по которой студент может более глубоко изучить заинтересовавшие его проблемы.

Отнюдь не считаю, что предлагаемый вариант книги является оптимальным. Многоплановостью вошедшего в книгу материала обусловлена неоднородность методического уровня его изложения. Вполне могут быть неточности и даже ошибки. Буду весьма признателен всем за пожелания и конструктивную критику. В заключение считаю приятным долгом выразить благодарность коллегам, которые дали ценные советы по структуре и содержанию книги.

В. Вольхин

Введение

Химия, физика и биология – три главных области наук о природе. С разных позиций они изучают материю. Все объекты в мире – различные типы материи. Те из них, которые обладают массой покоя, называются веществами. Химия изучает состав, структуру, свойства и превращения веществ. Особой заботой химии являются превращения, связанные с изменением состава и структуры веществ. Именно за счет таких превращений создаются новые вещества и материалы на их основе. Поскольку цель большинства технологий – получение веществ, материалов, изделий, то вполне оправданным представляется утверждение, что не менее 80 % современных технологий или базируются на химических превращениях, или используют их результаты.

Объекты и методы исследования химии настолько разнообразны, что она превратилась в разветвленную науку. Многие ее разделы стали самостоятельными научными дисциплинами, основные из них – неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, аналитическая химия и химия высокомолекулярных соединений. Перечисленные разделы химии, в свою очередь, претерпевают дальнейшее структурирование. Самостоятельно развиваются такие дисциплины, как химическая термодинамика, химическая кинетика, фотохимия, радиохимия, коллоидная химия, электрохимия и другие. В результате интеграции химии с другими науками возникли биохимия, бионеорганическая химия, геохимия, космохимия. В настоящее время насчитывают более сорока различных химических дисциплин.

Несмотря на то, что многие научные направления химии имеют собственный предмет, область и методы исследований, фундаментальные основы остаются едиными для всех химических дисциплин. Обобщению фундаментальных основ химии посвящен курс «Общая химия». В сферу интересов этого курса входят основные законы природы, в том числе периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева, электронное строение атомов, природа химической связи, закономерности, определяющие взаимосвязь состав – структура – свойства веществ, равновесие и кинетика химических реакций. «Общая химия» опирается на ряд физических теорий, поскольку они образуют физический фундамент современной химии. Все более размываются границы между химией и физикой, химией и биологией, возникают проблемы на стыке этих наук. В сферу научных и практических интересов включаются химические превращения, осуществляемые под действием излучений или механических воздей-

вий, с участием микроорганизмов, а также химические реакции, протекающие при функционировании живых организмов.

Рубеж веков – вполне обоснованный повод вспомнить те кардинальные изменения, которые произошли в химии за прошедшее столетие, и представить хотя бы некоторые ориентиры ее развития в будущем. В двадцатый век химия вступила, опираясь на величайшее открытие прошлого века – классификацию химических элементов на основе периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева, которая позволила в сжатой форме обобщить огромный экспериментальный материал, касающийся элементов и их соединений. Это открытие способствовало развитию не только химии, но и всех естественных наук. В свою очередь, общее развитие в двадцатом столетии наук, и прежде всего физики, позволило подвести под периодическую таблицу элементов весьма логичный и хорошо обоснованный физический фундамент и направить дальнейшее развитие химии по пути установления количественных зависимостей.

В самом начале века возникла и получила развитие квантовая механика (волновая механика) – теория, устанавливающая способ описания и законы движения микрочастиц (М.Планк, А.Эйнштейн, Л. де Бройль и др.). Была доказана неприменимость механики Ньютона к процессам, происходящим в атоме. Согласно представлениям о всеобщем корпускулярно-волновом дуализме были предсказаны волновые свойства электронов, которые получили экспериментальное подтверждение в опытах по дифракции электронов. Взамен уравнений Ньютона, справедливых для классической механики, было предложено более общее волновое уравнение Шрёдингера, определяющее в соответствии с интерпретацией Борна вероятность нахождения электрона в пространстве атома. Вместо представлений об электроны как частице, вращающейся по орбите вокруг ядра атома, были развиты представления о моделях атомных орбиталей как областей в пространстве, в которых сосредоточена наибольшая электронная плотность.

Основы теории многоэлектронных систем были заложены В. Гейзенбергом. Принцип запрета Паули привел к пониманию закономерностей заполнения электронами атомных и молекулярных орбиталей и формирования структуры периодической таблицы Д. И. Менделеева. Была показана важная роль спинов электронов, которые благодаря квантово-механической специфике свойств тождественных частиц (атомов) фактически определяют химическую связь. Возникли физически обоснованные теории химической связи и межмолекулярных взаимодействий. Физические основы химии настолько сформировались, что химическую реакцию уже вполне можно представить как физический процесс перегруппировки ядер и перестройки электронных оболочек.

Свойства веществ и их химические превращения в значительной мере определяются физическим состоянием частиц, входящих в состав веществ. Химическому превращению подвергается лишь некоторая доля возбужденных молекул, при этом могут возникать не просто высокоэнергетичные модификации основного состояния тех же молекул, но и иные молекулы, для которых характерны свои электронное строение и химические свойства. Так, большое значение для реакционной способности молекул имеет суммарный спин их электронов (триплетное или синглетное состояние).

Вещество при повышении температуры (в газообразной форме) можно перевести в особое состояние – плазму. Атомы или молекулы распадаются на свободные

электроны и положительно заряженные ионы. За счет огромной концентрации энергии в плазме можно проводить эндотермические реакции с большими тепловыми эффектами. При этом скорости превращений очень велики и реакции могут завершаться в течение $10^{-3} \dots 10^{-5}$ с.

При достижении определенных температур и давлений стирается физическая граница между жидкостью и газом, вещество переходит в критическое состояние. Вблизи критического состояния резко изменяются свойства веществ, появляются особенности в их поведении. Например, вода становится легко смешиваемой как с органическими (неполярными) растворителями, так и с газами, в ней интенсифицируются ионные процессы. Но это состояние легко можно нарушить, изменив внешние параметры, что позволяет эффективно управлять технологическими процессами.

Результаты исследований химических реакций в водных и неводных растворах приводят специалистов к всё большему убеждению, что на скорость, механизм и конечные результаты реакций существенное влияние оказывают структура растворов, характер взаимодействия частиц растворенных веществ с частицами растворителя и частиц растворителя между собой. Особое внимание исследователи начинают уделять изучению продуктов этих взаимодействий – газогидратов, сольватов, кристаллосольватов.

На фоне все более расширяющихся исследований в области катализа обращается особое внимание на ферментативный катализ. В условиях комплементарности (структурного соответствия) между ферментом (катализатором) и субстратом (реагирующим веществом) фактор ускорения реакции может возрастать до 10^{15} .

Значительные результаты достигнуты при исследовании взаимосвязи состав – структура – свойства для твердых тел. Выявлена роль как минимум трех уровней структурной организации: а) структуры идеальных кристаллов, б) дефектной структуры реальных кристаллов, включая структуру поверхностных слоев, в) микроструктуры, или текстуры, поликристаллических твердых тел. В некоторых случаях различие между свойствами материалов, например между значениями твердости алмаза и графита, определяется только неодинаковой структурой их идеальных кристаллов, в других случаях (гораздо чаще) – дефектной структурой реальных кристаллов. Так, различие между полупроводниковыми свойствами кремния и арсенида галлия обусловлено неодинаковой дефектностью их структуры (наличием и концентрацией легирующих примесей), в то время как оба эти вещества принадлежат к структурному типу алмаза. С дефектностью структуры связаны и многие другие свойства твердых материалов – прочность, пластичность, ионная проводимость, сверхпроводимость, сегнетоэлектрические и магнитные свойства.

Достижения за период двадцатого столетия в области химии и материаловедения можно было бы перечислять и далее, но еще более впечатляющими представляются перспективы в этой области в наступающем столетии. Они весьма увлекательно изложены в публикациях В.А. Легасова, А.Л. Бучаченко и других авторов. Списки рекомендуемой литературы даются в конце каждой главы. Поэтому ограничимся лишь кратким изложением отдельных положений, которые получили отражение в той или иной мере в данной книге.

Следует обратить внимание на создание веществ с особой архитектурой молекул. В качестве примера сошлемся на особые группы лигандов, которые охватывают ион комплексобразователя кольцом в плоскости (краун-эфиры) или поглощают его, заключая в трехмерную «клетку» (криптан-ды). Уже сегодня при использовании краунов и антикраунов удалось успешно разделить близкие по свойствам катионы и анионы, а с помощью криптан-дов стабилизировать ионы металлов в необычной степени окисления, например ионы Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ .

Возможности синтеза неорганических, органических и металлоорганических соединений с разнообразной молекулярной архитектурой представляются безграничными. Среди подобных соединений, в том числе органических, встречаются такие, которые в одной структуре содержат десятки неспаренных электронов. Именно они представляются перспективными для получения молекулярных ферромагнетиков, новых типов высокотемпературных сверхпроводников.

Настоящим сокровищем для химии называют фуллерены – углеродные кластеры, включающие в себя десятки атомов углерода – C_{60} , C_{70} и др. Предсказывают, что полимеризованные структуры на основе фуллеренов будут иметь высокую электронную «емкость», что позволит использовать их в источниках тока и аккумуляторах. Перспективным представляется модифицирование фуллеренов с целью получения материалов для микроэлектроники, а также синтез на их основе органических и металлоорганических комплексов как возможных сверхпроводников.

По аналогии с «природной» химией ожидается поворот химии как науки к молекулярной и надмолекулярной организации реагентов. В научной литературе вводится представление о микрореакторах. В качестве таковых выступают многие комплексы, газогидраты, кристаллосольваты, макромолекулы (спирали и др.), полости цеолитов и пористых сред, мицеллы, везикулы (пузырьки газов). В микрореакторах реализуются новые «принудительные» реакции, что достигается за счет изменения свойств реагентов (рК кислот и оснований, потенциалов и сродства к электрону и др.), механизма и скоростей реакций. В качестве перспективных микрореакторов рассматриваются границы фаз твердое тело – жидкость, двойной электрической слой и другие. Уделяется внимание участию в процессах свободных или сольватированных электронов.

В развитии гетерогенного катализа важную роль могут сыграть представления о кластерных микрореакторах. Уже известно, что от размера и структуры кластеров, образованных из атомов металлов, зависит их способность вступать во взаимодействие с H_2 , CH_4 , NH_3 и другими молекулами.

Трудно переоценить роль активных молекул и радикалов как промежуточных веществ, определяющих механизм химических реакций. Уже выявлены гипервалентные радикалы NH_4 , CH_5 , H_3O и, вероятно, будут обнаружены другие частицы подобного типа, которые сегодня ещё воспринимаются как весьма необычные.

На наших глазах формируется новое направление химии – когерентная химия. Когерентность – свойство химических систем формировать колебательный режим реакции. Совсем недавно периодическое изменение концентрации активных реагентов, как это происходит в реакции Белоусова – Жаботинского, воспринималось как интересное, но исключительное явление и не представлялось химической закономерностью.

Сегодня становится очевидным, что когерентность свойственна химическим процессам в биологических системах, а при осуществлении обычных химических реакций в когерентных режимах ожидается существенный рост их выхода и селективности.

Спиновая химия — еще одна новая область современной химии. Как оказалось, все химические реакции проявляют спин-селективность. Иначе говоря, реакции разрешены, если полный спин реагентов одинаков со спином продуктов, и полностью запрещены, если спин реагентов не равен спину продуктов. Например, радикальная пара метильного и гидроксильного радикалов рекомбинируется в метанол только будучи в синглетном состоянии. Однако диспропорционирование этих же радикалов из синглетного состояния с образованием H_2O и триплетного метилена запрещено, т.к. при этом суммарный спин должен был бы измениться.

Все больший интерес для осуществления химических реакций представляют экстремальные условия — сильные электрические и магнитные поля, сверхвысокие давления и сдвиговые деформации, мощные световые, гравитационные, звуковые и микроволновые поля. Например, лазерное сжатие дейтерия создает условия для осуществления управляемого термоядерного синтеза. С помощью лазерных импульсов удастся генерировать мощные короткие ударные волны, способные возбуждать электроны внутренних оболочек атомов. Обратный переход электронов порождает рентгеновское или γ -излучение. Кванты такого излучения обладают очень высокой энергией, и при поглощении их ядрами атомов последние могут распадаться, генерируя новые γ -кванты и даже нейтроны, что не исключает возможность возникновения цепной хемоядерной реакции.

Очевидно, что приведенные примеры не отражают всех возможных направлений развития химии как науки, но они наводят на мысль о том, что уже в недалеком будущем могут произойти существенные изменения в физическом фундаменте химии. Можно ожидать, что принципиальные изменения затронут и химическую технологию. В связи с этим успешное «вхождение» специалиста в новые области химической науки и технологии возможно только на основе надежного освоения им химических знаний современного уровня. Данная книга призвана стать путеводителем на первом этапе пути в огромный и быстро развивающийся мир химии.

ВЕЩЕСТВО, ЕГО СОСТОЯНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ

1.1. Вещество и поля

Всё объективно существующее представляет собой различные формы существования и движения *материи*. Материю без движения представить невозможно. Движение в пространстве и времени есть форма существования материи. Физическими формами существования материи являются вещество и различные поля (электромагнитное, гравитационное и др.). Все виды материи состоят из *дискретных частиц*, находящихся во взаимодействии.

Вещество. *Те формы материи, дискретные частицы которых обладают конечной массой покоя, т.е. массой частиц в неподвижном состоянии (в некоторой системе отсчета), представляют собой вещество.* К веществу относятся многие элементарные частицы (электроны, протоны, нейтроны и др.), а также образованные из них ядра атомов, атомы, молекулы, ионы, кристаллы и др. Скорость движения в пространстве частиц, представляющих вещество, не может достигать скорости света ($c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с).

Всем частицам вещества, например электронам, присущи не только корпускулярные, но и волновые свойства.

Поля. *Те формы материи, дискретные частицы (кванты) которых не имеют массы покоя, называются полями.* Так, электромагнитным полям соответствуют дискретные частицы – *фотоны*, гравитационным полям – *гравитоны* (гипотетические частицы). Масса покоя фотонов и гравитонов равна нулю, т.к. невозможно найти систему отсчета, в которой эти частицы покоятся. Их скорость равна скорости света.

В целом справедливо утверждение, что не только каждому виду поля соответствуют определенные частицы, но и, наоборот, всем известным частицам соответствуют квантовые поля (проявление *корпускулярно-волнового дуализма* материи).

Частицы вещества и поля находятся в неразрывной связи друг с другом. Например, электромагнитное поле осуществляет взаимодействие между электрически заряженными частицами.

Энергия и масса. К числу основных характеристик материи относятся энергия и масса.

Энергия является общей количественной мерой движения и взаимодействия всех видов материи.

Различным формам движения материи соответствуют различные формы энергии: механическая, электрическая, химическая, ядерная и др. Это деление до известной степени условно.

Для объектов (тел), представляющих собой вещества, энергия подразделяется на потенциальную и кинетическую.

Потенциальная энергия зависит от положения тела по отношению к другому телу. Например, чем выше находится тело относительно поверхности земли, тем больше его потенциальная энергия по отношению к земле. Потенциальная энергия – это запас энергии, способной превратиться в работу при падении тела.

Кинетическая энергия обусловлена движением одного тела относительно другого. Если сравнить кинетическую энергию человека, перемещающегося в автомобиле или самолете относительно какого-либо ориентира на земле, то очевидно, что она выше при полете в самолете.

Энергия способна превращаться из одной формы в другую.

Например, вы запускаете двигатель автомобиля. Используя механическую энергию своего движения, вы включаете электрическую цепь, и электрическая энергия аккумулятора начинает превращаться в механическую, заводится двигатель автомобиля, и химическая энергия при сжигании топлива превращается в механическую, которая приводит в движение автомобиль, но часть механической энергии в генераторе превращается в электрическую, которая расходуется на подзарядку аккумулятора, где превращается в химическую энергию. Одновременно некоторая доля энергии превращается в тепло и рассеивается в окружающем пространстве, расходуется на образование шума и другие потери. Только часть энергии превращается в полезную работу. Поэтому утверждение, что энергия – это способность совершать работу, справедливо лишь отчасти.

Масса – есть мера количества вещества, проявляющаяся в таких его свойствах, как гравитационное притяжение или инерция.

Гравитационное притяжение между телами осуществляется с помощью поля тяготения, или гравитационного поля.

Инерция – есть сопротивление материи любому изменению движения, как по направлению, так и по скорости.

Альбертом Эйнштейном установлена взаимосвязь между энергией и массой (1905). Хорошо известно знаменитое **уравнение Эйнштейна**

$$E = mc^2. \quad (1.1)$$

В этом уравнении E – количество энергии, Дж; m – масса, кг; c – скорость света в вакууме, м/с.

Уравнение Эйнштейна свидетельствует об эквивалентности массы и энергии. Иными словами, уравнение утверждает, что любой вид материи обладает массой и ассоциированной с ней энергией. Любое изменение массы сопровождается эквивалентным изменением энергии. Справедливо и обратное утверждение: любое изменение энергии сопровождается эквивалентным изменением массы.

Если частицы движутся с очень большими скоростями, сравнимыми со скоростью света, то массу и энергию оценивают с позиций новой механики, называемой **релятивистской**. Масса движущихся частиц $m_{\text{движ}}$ зависит от их скорости согласно соотношению

$$m_{\text{движ}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}}, \quad (1.2)$$

где m_0 – масса покоя частиц; v – скорость частиц.

Из соотношения (1.2) следует, что масса частиц (тела) растет с увеличением их скорости.

Поскольку масса частиц связана с их энергией, то из релятивистской механики следует

$$E = mc^2 = \frac{m_0 \cdot c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (1.3)$$

Если величину E представить как полную энергию частиц, то она включает в себя их энергию покоя, $E_0 = m_0 \cdot c^2$.

Состав и структура веществ. Объектом изучения химии являются преимущественно различные виды вещества (различные вещества).

Состав веществ определяется видом и соотношением компонентов.

Например, такое вещество, как раствор сахара в воде, составлено из компонентов – воды и сахара. Конкретный состав раствора характеризуется определенным соотношением сахара и воды.

Структура веществ описывает устройство составляющих их частиц (молекулы, атомы, ионы) и их пространственное расположение. Некоторые виды веществ имеют высокоорганизованную структуру (*кристаллическое состояние*), а в других веществах составляющие их частицы располагаются в той или иной степени беспорядочно (*стеклообразное состояние*).

Система. Чтобы изучить материю, нужно выделить часть пространства, иначе говорят – выбрать систему.

Система – это часть пространства, условно выделенная из вселенной и характеризующаяся определенной целостностью и единством составных частей. В качестве системы можно выбрать сосуд с содержимым, кусок металла, машину в целом, водоснабжение города и другое.

Все, что не вошло в систему, составляет *окружающее пространство*, или *окружение*.

Система может включать в себя одну фазу или более. *Фаза – часть системы, однородная во всех точках по химическому составу и физическим свойствам.* Определение термина «фаза» будет уточняться в последующих главах книги.

Любому индивидуальному веществу соответствует фаза. Но одно и то же индивидуальное вещество может существовать в виде различных фаз, например, в зависимости от его агрегатного состояния или кристаллической формы твердого тела. Так, алмаз и графит имеют разные кристаллические решетки и представляют собой разные фазы. Но можно иметь много кусочков графита. Все они составляют одну фазу.

Системы подразделяются на *гомогенные и гетерогенные*. Гомогенные системы *однородны*, иными словами, *они однофазны*. Гетерогенные системы *неоднородны*, *они включают в себя две или более фазы*. Между фазами в системе существуют физические границы раздела. Фаза может содержать не только одно, но и несколько индивидуальных веществ. Так, раствор сахара в воде (содержит два индивидуальных вещества) – гомогенная, однофазная система. Но система может быть многофазной даже в том случае, если она включает в себя лишь одно индивидуальное вещество, например воду. Если в воде плавают кусочки льда, то такая система является гетерогенной, двухфазной. С учетом паров воды система становится трехфазной (лед, вода, пар).

1.2. Агрегатные состояния вещества

На Земле вещество существует в трёх агрегатных состояниях: *твёрдом, жидком и газообразном*^{*}. Среди них твёрдое состояние обычно выделяется наибольшей компактностью.

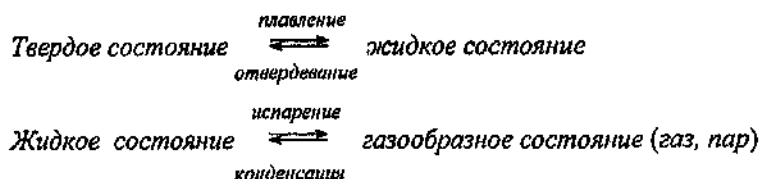
Твёрдые вещества (тела) имеют фиксированную форму, постоянный объём. Они обладают наиболее упорядоченным внутренним строением (структурой) по сравнению с веществами в жидком и газообразном состояниях.

В жидкостях связь между частицами слабее, чем в твёрдых веществах. Обычно они менее плотны и более текучи, чем твёрдые вещества. Сходство между твёрдыми и жидкими веществами в том, что и те и другие практически несжимаемы.

Газы состоят из беспорядочно распределённых частиц, которые имеют слабую связь друг с другом и легко разделяются. Они наиболее текучи по сравнению с твёрдыми веществами. Газы имеют переменный объём и способны сжиматься и расширяться.

Термин «фаза» применим к каждому агрегатному состоянию вещества. Таким образом, можно говорить о твёрдой, жидкой и газовой фазах. Более того, в современной литературе термин «агрегатное состояние» все чаще заменяют более общим термином «фазовое состояние».

Нагревание или охлаждение веществ может вызвать *изменение их агрегатного (фазового) состояния*. При определённых температурах устанавливаются *фазовые равновесия*:



В рассматриваемых процессах происходят *фазовые переходы*: при нагревании твёрдая фаза переходит в жидкую, далее жидкая фаза – в газообразную (и обратно). Фазовые переходы (фазовые превращения) более подробно обсуждаются в разделе 9.3.

Если твёрдое вещество является кристаллическим, чистым и не находится в смеси с другими веществами, то оно плавится при строго определённой температуре. При *температуре плавления* твёрдое и жидкое состояния вещества сосуществуют. Поскольку процессы плавления и отвердевания обратимы и происходят при одной и той же температуре, то температура плавления вещества совпадает с его *температурой отвердевания (замерзания)*. Но определение температуры отвердевания иногда встречается с трудностями, связанными с отклонением условий процесса отвердевания от равновесных (некоторые жидкости склонны к переохлаждению).

^{*} Четвёртым состоянием вещества является плазма. Плазмой называется частично или полностью ионизированный газ. Различают низкотемпературную ($T_i \leq 10^4 \text{ K}$) и высокотемпературную ($T_i \approx 10^6 \dots 10^8 \text{ K}$) плазмы, характеризующиеся разными значениями ионной температуры T_i . С увеличением температуры степень ионизации плазмы возрастает. Плазма является преобладающим состоянием вещества во Вселенной. С высокотемпературной плазмой связана проблема управляемого термоядерного синтеза.

*Температура кипения жидкости зависит от внешнего давления. Если жидкость находится в открытом сосуде, то температура кипения определяется атмосферным давлением. Температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему давлению, называется **температурой кипения** жидкости. При температуре кипения сосуществуют жидкое и газообразное состояния вещества. Жидкость начинает испаряться с поверхности при температурах ниже температуры кипения, но при температуре кипения пузырьки насыщенного пара образуются по всему объему жидкости и, вырываясь из неё, вызывают кипение. Охлаждение пара немедленно приводит к **конденсации** его в жидкость. Температура кипения и **температура конденсации** для одного и того же вещества совпадают (при одинаковом давлении пара).*

1.3. Физические и химические превращения

Отдельные виды материи различают путем идентификации их свойств. *Классификация* свойств вещества предусматривает деление их на **физические и химические**.

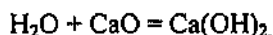
Физические свойства могут быть измерены без изменения состава вещества. Давление, температура, плотность, электрический потенциал относятся к физическим свойствам вещества. Вы можете привести и другие примеры.

Химические свойства характеризуют способность вещества участвовать в химических реакциях, они отражают то, что происходит с веществом при изменении его состава. Например, топливо характеризуется таким химическим свойством, как способность окисляться. При горении оно изменяет свой состав, превращаясь в другие вещества, и при этом выделяется большое количество теплоты.

Опираясь на данную классификацию свойств вещества, различают **физические и химические превращения**. Очевидно, **физические превращения** вещества должны происходить без изменения его состава. Изменение фазового состояния вещества является примером физического превращения. Так, лёд при плавлении переходит в воду, а вода при испарении – в пар. Такие превращения относятся к физическим, т.к. они не приводят к изменению состава воды, который выражается формулой H_2O . Каждое фазовое состояние воды характеризуется своим набором физических свойств.

Когда вещество изменяет свой состав, то происходит химическое превращение, иначе говоря, **химическая реакция**. Таким образом, признаком химической реакции является образование одного нового вещества или более.

Например:



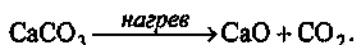
При взаимодействии воды и оксида кальция образуется новое вещество – гидроксид кальция. Данное химическое превращение отражает химические свойства H_2O и CaO . Иные химические свойства у веществ BaO и Na_2O : они не обладают способностью (свойством) взаимодействовать друг с другом.

Химические свойства веществ более подробно рассматриваются в последующих главах.

Опираясь на сказанное, можно дать определение химии.

Химия изучает химические свойства веществ и химические превращения. В свою очередь, химические свойства показывают, как изменяется состав вещества, когда оно взаимодействует с другими веществами или подвергается воздействию энергии.

Например, при сильном нагревании происходит разложение карбоната кальция:



Такая химическая реакция протекает под действием тепловой энергии.

1.4. Элементы, соединения, смеси

Элементы являются основной единицей материи.

Химический элемент, или просто **элемент**, есть *вещество, которое не может разлагаться при химических реакциях на более простые вещества*. Их обозначают символами: H, N, O, S, Fe и другими. Каждый элемент состоит из одного вида атомов, характеризующихся одинаковым зарядом ядра. В настоящее время идентифицировано около 110 различных элементов, из них 92 элемента встречаются в природе. На нашей планете кислорода больше, чем других элементов. В земной коре, океанах и атмосфере массовая доля кислорода достигает 49,2 %. Второе место занимает кремний. Его массовая доля равна 25,7 %. Распространенность этих и других элементов на Земле показана в виде диаграммы на рис. 1.1. Химические реакции не приводят к переходу одного элемента в другой. Такие превращения протекают в ходе ядерных реакций.

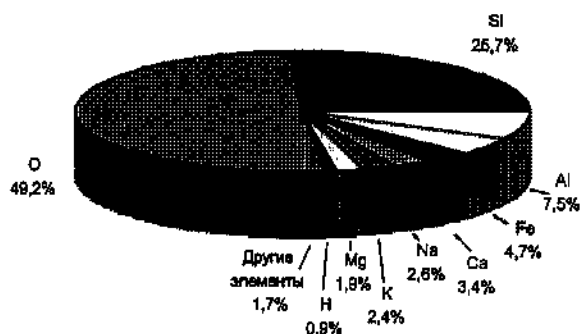


Рис.1.1. Содержание в земной коре, океанах и атмосфере (массовые доли) наиболее распространенных элементов

Химические элементы входят в состав простых веществ и соединений.

Простое вещество состоит из химически связанных атомов одного химического элемента. Некоторые химические элементы способны образовывать по несколько простых веществ, различающихся строением и свойствами. Например, для серы известны простые вещества, построенные из молекул S_8 , S_6 и других.

Соединения (сложные вещества) – это такие вещества, которые являются результатом химического соединения атомов двух или более элементов. Многие соединения составлены из молекул. Молекула воды включает в себя два атома H и один атом O. Состав молекулы воды выражается *формулой* H_2O (формула воды). Однако есть соединения, которые образованы не из молекул, а из ионов. Например, хлорид натрия (поваренная соль) состоит из ионов Na^+ и Cl^- . Кристаллическая решетка хлорида натрия составлена из регулярно чередующихся катионов и анионов. Молекул в такой решетке нет. Поэтому символ NaCl означает *формульную единицу* этого соединения.

Полезно выделить в отдельную группу *чистые вещества*, которые могут быть представлены как отдельными элементами, так и их соединениями. Они имеют постоянный состав, и их нельзя разделить на более простые компоненты физическими методами. Примеры чистых веществ: O_2 , H_2O , $NaCl$, W . Важной особенностью чистых веществ является то, что каждому из них свойственны определенные температуры фазовых переходов. Так, температура плавления H_2O $0^\circ C$, $NaCl$ $801^\circ C$ и W $3410^\circ C$. По температуре плавления можно идентифицировать эти вещества.

Выбирая температуру плавления для идентификации чистых веществ, не следует забывать, что по-разному ведут себя при плавлении кристаллические и *аморфные* твердые вещества. Наличие определенной температуры плавления свойственно только кристаллическим веществам. Аморфные твердые вещества, в отличие от кристаллических, переходят в жидкое состояние постепенно, размягчаясь при повышении температуры.

Примером аморфного твердого вещества является кварцевое стекло, которое получается при быстром охлаждении расплава кристаллического кварца (SiO_2). У вещества в аморфном состоянии отсутствует строгая периодичность, присущая кристаллам (см. раздел 9.1).

Смеси можно приготовить из чистых веществ, если эти вещества при смешении не реагируют друг с другом с образованием новых соединений. Смеси бывают *гомогенные* и *гетерогенные*.

Гомогенные смеси однородны, однофазны. К гомогенным смесям относятся *растворы*, которые могут быть жидкими, твердыми или газообразными.

Гетерогенные смеси неоднородны, многофазны. Частицы каждой фазы отделены физическими границами от других фаз системы.

Смеси могут быть разделены физическими методами. При этом не происходит изменение состава индивидуальных веществ, образующих смесь. Некоторые гетерогенные смеси, например смесь мелких частиц речного песка и воды, могут быть разделены фильтрацией.

Пример 1.1. Определим, к какому типу вещества относится раствор ацетона (диметилкетона) в воде. Можно ли его разделить на компоненты физическим методом?

Решение. Наблюдения показывают, что раствор является гомогенным. Следовательно, он однофазный. Раствор состоит из двух компонентов: ацетона и воды. Возникает вопрос: произошли ли какие-либо химические превращения при смешении этих индивидуальных веществ? Применим физический метод разделения – дистилляцию. При нагревании раствора в первую очередь идет испарение ацетона, $T_{кип} = 56,24^\circ C$ (физическое превращение). На этой стадии процесса дистилляции температура раствора остается постоянной и близкой к температуре кипения ацетона. Только после почти полного испарения ацетона начинается испарение воды ($T_{кип} = 100^\circ C$ при $P = 1 \text{ атм}$). Происходит практически полное разделение компонентов*. Отсюда вывод: раствор ацетона в воде представляет собой гомогенную смесь двух индивидуальных веществ – ацетона и воды.

В технике часто используют термин *«материал»*, который означает *любое вещество, как однородное, так и неоднородное, характеризующееся определенным комплексом свойств*. Материалом называют как чистый металл, так и сплав нескольких металлов – они обычно однофазны. Но к материалам относится и *композит*, приготовленный из различных веществ, каждое из которых сохраняет собственную фазу. Следовательно, композит – многофазный материал. Композитом является, например,

* В данном контексте термин «компонент» используется в смысле «составная часть». В других случаях смысл этого термина будет уточняться.

резина, армированная металлическими волокнами. В настоящее время изготавливают много других композитов.

Материалы, которые встречаются в природе, называются *минералами*. Многие из них – твердые вещества. Природную воду можно отнести к жидким минералам.

1.5. Законы сохранения

Законы сохранения являются важными законами природы. Составляя уравнение химической реакции, мы проверяем, чтобы слева и справа в уравнении было одинаковое число атомов каждого элемента, заботимся о балансе зарядов. Физики следят за сохранением электронных спинов. Большое значение для химических превращений имеет сохранение массы и энергии. Рассмотрим некоторые из этих законов более подробно.

Одним из первых был сформулирован **закон сохранения массы** (закон Ломоносова – Лавуазье). Применительно к химическим превращениям он может быть изложен следующим образом: *сумма масс исходных веществ реакции равна сумме масс продуктов реакции*^{*}. Этот закон сыграл важную роль в развитии количественных аспектов химии. История его открытия кратко изложена в разделе 2.1.

Закон сохранения энергии утверждает, что *энергия может превращаться из одной формы в другую, но не может возникать или исчезать при нормальных условиях химических превращений*. В настоящее время это утверждение представляют как одну из формулировок **первого закона термодинамики**.

Этот закон имеет также другую формулировку: *полная энергия Вселенной постоянна*. Сказанное можно записать следующим образом:

$$\Delta E_{\text{сист}} + \Delta E_{\text{окр}} = 0,$$

где $\Delta E_{\text{сист}}$ – изменение энергии в системе; $\Delta E_{\text{окр}}$ – изменение энергии в окружающем пространстве.

Если переписать это выражение в форме

$$\Delta E_{\text{сист}} = - \Delta E_{\text{окр}},$$

то смысл его становится более понятным: *когда система теряет некоторое количество энергии, то окружающее пространство увеличивает свою энергию на это же количество, и наоборот*.

Ещё раз вернемся к понятию «энергия». Мы уже упоминали (см. раздел 1.1), что энергия тела включает в себя потенциальную энергию его положения $E_{\text{п}}$ и кинетическую энергию движения $E_{\text{к}}$. Но полная энергия тела E включает в себя также **внутреннюю энергию** U . Внутри тела (системы) сосредоточены частицы, которые также обладают энергией. *Внутренняя энергия – это кинетическая и потенциальная энер-*

^{*} В химических экспериментах обычно определяют вес тела как численную величину силы тяжести. Но сила тяжести непостоянна и изменяется, например, с изменением высоты над уровнем моря. Следовательно, одно и то же тело может проявлять разные значения веса в зависимости от расстояния до центра Земли. Поэтому обычно взвешивают одновременно тело, масса которого неизвестна, и стандартные массы (используют разновес), добиваясь баланса между ними.

гия составляющих тело (систему) частиц. Она включает в себя кинетическую энергию движения молекул, атомов, ядер, электронов, потенциальную энергию химических связей, притяжения между молекулами и другие виды взаимодействий.

Таким образом, полная энергия системы представляет сумму:

$$E = E_k + E_{\Pi} + U. \quad (1.4)$$

Величина U системы обычно не известна, но можно определить изменение внутренней энергии ΔU .

Как происходит обмен энергией между системой и окружающим пространством? Энергия передается в виде *теплоты* q и *работы* w :

$$\Delta U = q + w. \quad (1.5)$$

Энергия передается в виде теплоты, если есть разность температур между системой и окружающим пространством.

В простейшем виде работа выражается изменением энергии, когда сила F перемещает тело на расстояние d , т.е. $w = F \cdot d$. Иначе можно представить совершение работы как расширение или сжатие газа в сосуде с подвижным поршнем (работа расширения газа против постоянного внешнего давления).

Важно еще раз отметить, что согласно уравнению

$$\Delta U = q + w$$

изменение внутренней энергии системы происходит за счет теплообмена и совершения работы. Уравнение (1.5) можно рассматривать как математическое выражение первого закона термодинамики. Таким образом, утверждение о постоянстве общего количества энергии во Вселенной предполагает учет всех форм обмена энергией между системой и окружающим пространством.

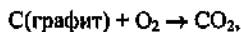
Возникает ещё один вопрос: правильно ли рассматривать законы сохранения массы и энергии раздельно, если согласно уравнению Эйнштейна масса и энергия взаимосвязаны?

Действительно, проблема здесь существует. Во-первых, любое изменение энергии сопровождается эквивалентным изменением массы. И, во-вторых, вещества могут переходить в излучения (аннигиляция частиц и античастиц) и материя при этом теряет массу покоя. Поэтому законы сохранения массы и энергии объединили в единый закон сохранения массы-энергии. Иногда его называют просто законом сохранения энергии (в современном понимании).

В связи с развитием теории тяготения намечается дальнейший пересмотр взглядов на законы сохранения, в частности на законы сохранения энергии и импульса.

Ниже рассмотрен пример, позволяющий оценить изменение массы веществ в результате химической реакции, сопровождающейся теплообменом между системой и окружающим пространством.

Пример 1.2. Дана химическая реакция



которая сопровождается выделением энергии ΔE в виде теплоты в количестве $-393,5 \text{ кДж}$ на 1 моль сжигаемого графита. Нужно вычислить изменение массы Δm , связанное с выделением энергии из системы при сжигании 1 моль С (графит).

Решение. Для решения используем уравнение Эйнштейна

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2, \text{ или } \Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}.$$

Подставим в это уравнение известные величины и произведем вычисления. Согласно Международной системе единиц (СИ) примем $1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$.

$$\begin{aligned} \Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} &= \frac{-393,5 \text{ кДж} \cdot \frac{1000 \text{ Дж}}{1 \text{ кДж}}}{(3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2} = \frac{-3,935 \cdot 10^5 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}}{(3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2} = \\ &= -4,37 \cdot 10^{-12} \text{ кг} \end{aligned}$$

Вывод. Полученная величина потери массы очень мала. Такое изменение массы невозможно зафиксировать путем взвешивания.

Химические превращения сопровождаются настолько малым изменением суммарной массы веществ, что им можно пренебречь. Поэтому при определении величин ΔE и Δm для химических реакций вполне допустимо применять раздельно и закон сохранения массы, и закон сохранения энергии. Изменение массы становится существенным только при ядерных реакциях.

Ориентируясь на законы сохранения, не следует думать, что всё в природе сохраняется. Если бы так было, то не происходили бы многочисленные превращения веществ, когда их свойства изменяются. Поэтому с позиций химии такие изменения особенно интересны.

Список рекомендуемой литературы

1. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. Учебное пособие. – М.: Агар, 1997. 416 с.
2. Легасов В.А., Бучаченко А.Л. Проблемы современной химии // Успехи химии. 1986. Т.55. Вып.12. С.1943-1978.
3. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии. 1999. Т.68. Вып.2. С.99 – 118.
4. Пиментел Дж., Дунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра: Пер. с англ. М.: Мир, 1992. 288 с.
5. Рич В. Охота за элементами. М.: Химия, 1982. 167 с.
6. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
7. Венецкий С.И. О редких и рассеянных: Рассказы о металлах. М.: Металлургия, 1987. 238 с.

Вопросы к главе 1

- 1.1. Является ли свет (видимое излучение) видом материи? В чем состоит основное различие между полями и веществом?
- 1.2. Правильно ли утверждение, что частицы вещества не существуют вне поля?
- 1.3. Дайте определения потенциальной и кинетической энергий. Можно ли представить тело, которое обладает только потенциальной или только кинетической энергией? Играет ли при этом роль выбор системы отсчета?

- 1.4. Могут ли вещества, обладающие одинаковым составом, иметь разную структуру и, наоборот, при одинаковой структуре – разные составы? Приведите соответствующие примеры из числа органических или неорганических веществ и покажите, как свойства веществ зависят от их состава и структуры.
- 1.5. Дайте определение системы. Можно ли выбрать в качестве системы всю Вселенную?
- 1.6. Дайте определение фазы. Можно ли принять в качестве единой фазы лед, если он раздроблен на кусочки разных размеров и формы?
- 1.7. Что такое фазовые переходы и фазовые равновесия? Возможно ли фазовое равновесие *твердое состояние* $\rightleftharpoons$ *газообразное состояние* и равновесие (устойчивое сосуществование) одновременно трех состояний вещества, а именно *твердое состояние* $\rightleftharpoons$ *жидкое состояние* $\rightleftharpoons$ *газообразное состояние*?
- 1.8. Температура кипения жидкости зависит от внешнего давления. Какие условия нужно создать при измерении температуры кипения, чтобы разные жидкости можно было сравнивать по этой величине? Уместно ли в этом случае говорить о стандартизации условий?
- 1.9. Дайте определение физическим и химическим превращениям. Может ли вещество одновременно участвовать и в физическом, и в химическом превращениях или сразу в нескольких химических превращениях?
- 1.10. Что является предметом изучения химии? Попытайтесь дать наиболее развернутое определение химии как науки. Выберите любую из современных технологий и покажите, какие химические процессы используются в этой технологии.
- 1.11. Дайте определение химического элемента. Из чего составлен химический элемент? Какая связь между понятиями «химический элемент» и «простое вещество»? Примените эти понятия к молекулам O_2 и O_3 .
- 1.12. Получены атомы позитрония (состоит из позитрона e^+ и электрона e^-), химический символ Ps, и мюония (состоит из мюона Mu^+ и электрона e^-), химический символ Mu. Являются ли они химическими элементами? Почему их не поместили в периодическую систему?
- 1.13. Чем различаются гомогенная смесь и химическое соединение? С помощью каких методов можно установить, является ли сложное вещество смесью более простых веществ или соединением?
- 1.14. Приведите примеры композиционных материалов (композитов). С какой целью создаются композиты? Например, какие свойства достигаются у композитов при сочетании в их составе органических полимеров и металлов?
- 1.15. Являются ли природные минералы химическими соединениями, смесями?
- 1.16. Как соотносятся между собой масса и вес? Можно ли утверждать, что общий вес веществ до реакции равен общему весу веществ после реакции?
- 1.17. Нарушается или нет закон сохранения массы-энергии в процессах, протекающих в ядерных реакторах?
- 1.18. Что включает в себя полная энергия тела?
- 1.19. Возможно ли изменение внутренней энергии газа, если между сосудом с газом и окружающим пространством нет теплообмена, но совершается работа (при расширении или сжатии газа)?

- 1.20. Справедливо ли утверждение, что полная энергия Вселенной останется постоянной, что бы в ней не произошло?

Задачи для самостоятельного решения к главе I

- 1.21. Представьте себе качающийся маятник. Выразите в относительных единицах потенциальную, кинетическую и полную энергию маятника в крайних и среднем положениях груза маятника. Если маятник постепенно остановится, то куда денется энергия его колебательного процесса?
- 1.22. Каково фазовое состояние большинства видов материи при следующих условиях: а) высоких температурах, низких давлениях; б) низких температурах, высоких давлениях?
- 1.23. Укажите фазовое состояние в нормальных условиях каждого из следующих веществ: а) CO_2 , б) Cs , в) Cl_2 , г) Br_2 , д) I_2 , е) Rn .
- 1.24. В справочной литературе приводятся следующие свойства серы: а) ковалентный радиус 0,104 нм; б) первая энергия ионизации 999 кДж/моль; в) температура плавления 114 °C; г) температура кипения 445 °C; д) способность гореть в воздушной среде с образованием SO_2 ; е) образование молекул разного состава при разных температурах: 200 °C – преимущественно S_8 , 600 °C – преимущественно S_2 ; ж) $\alpha\text{-S}_8$ практически не растворяется в воде; з) растворяется в нагретом водном растворе Na_2SO_3 ; и) изотопы ^{31}S , ^{32}S проявляют радиоактивность (β -распад); к) обладает окислительной и восстановительной способностью. Выделите из перечисленных свойств серы те, которые можно отнести к категории химических свойств.
- 1.25. Перечислен ряд процессов: а) плавление льда; б) переход воды из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние; в) образование облаков в воздушной атмосфере; г) переваривание пищи в живом организме; д) дистилляция спирта; е) образование спирта при брожении виноградного сока; ж) интенсивное выделение газообразного CO_2 из газированной воды при открывании бутылки; з) разряд аккумулятора; и) коррозия металла. Выделите те процессы, которые являются химическими превращениями.
- 1.26. Как можно установить, является ли каждое из перечисленных веществ простым веществом, соединением, раствором или гетерогенной смесью? Вещества следующие: а) воздух, б) чернила, в) молоко, г) морская вода, д) хлорид натрия, е) сера, ж) нефть.
- 1.27. Дана смесь порошков Fe и Cu. Какие физические и какие химические свойства индивидуальных веществ можно использовать для разделения смеси?
- 1.28. Как можно выделить чистую воду из морской воды с помощью физических превращений, используя разные методы? Можно ли решить эту задачу химическим путем?
- 1.29. Теннисные шарики надувают, помещая в них таблетки с веществом, которое разлагается при нагревании с выделением газа. Попробуйте составить в общем виде баланс энергии этого процесса.
- 1.30. В теплоизолированном сосуде с подвижным поршнем проведены химические реакции: а) без выделения газа, б) с выделением газа. В результате реакций выделилось одинаковое количество теплоты. Можно ли ожидать, что изменение внутренней энергии системы ΔU будет большим в первом случае по сравнению со вторым, и почему?

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ И ИОНЫ

2.1. Истоки атомистической теории

В данной книге нет подробного изложения истории химии. О ней написаны специальные книги, соответствующие разделы включены во многие учебники. Ограничимся лишь обсуждением в историческом плане понятия «атом», которое является основополагающим в физике и химии. На примере истории возникновения и развития этого понятия удастся проследить основные этапы становления химии как науки.

Идея атомов, как первичных частиц материи, впервые была высказана в трудах античных греческих философов. Из них более известен Демокрит (V в. до н.э.). Термин «атом» произошел от греческого слова *ατομος* (неделимый). В течение более 2000 лет идея атомов воспринималась в основном как философская категория. Длительное время она не развивалась, т.к. не было её экспериментального подтверждения.

В создание современной атомистической теории внесли вклад: Фрэнсис Бэкон (1561 – 1626), который обратил внимание на важность эксперимента; Роберт Бойль (1627 – 1691), заложивший количественные основы физики и химии, предложивший идею химических элементов. Важным этапом на пути развития атомистической теории явилось открытие закона сохранения массы. В 1748 году Михаил Васильевич Ломоносов (1711 – 1765) пришел к выводу, что «...*ежели где убудется несколько материи, то умножится в другом месте....Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения*»*. Широкое признание закон сохранения массы получил благодаря трудам Антуана Лорана Лавуазье (1743 – 1794), который экспериментально подтвердил справедливость закона и сформулировал его в общем виде (1789). После открытия этого закона химия была превращена из качественно-описательной в количественную науку.

В 1792 г. Иеремия Вениамин Рихтер (1762 – 1807) открыл закон эквивалентов, согласно которому *вещества вступают во взаимодействие в определенных, эквивалентных отношениях*, и ввел понятие «*стехиометрия*», которое отражает эквивалентность химических элементов в составе соединения. На работы Рихтера не сразу обратили внимание. В 1801 – 1808 гг. между Жозефом Луи Прустом и Клодом Луи Бертолле произошёл научный спор о постоянстве состава химических соединений.

* Цит. по: Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия. 1969. С.14.

В конечном итоге Бертолле согласился с Прустом, утверждавшим, что *каждое химическое соединение имеет постоянный состав, независимо от способа его получения*. Лишь позднее было показано, что в *нестехиометрических соединениях* данное правило не соблюдается. Это далеко не полный перечень работ, подготовивших основу для экспериментального подтверждения существования атомов.

В 1803 – 1808 гг. англичанин Джон Дальтон (1766 – 1844), школьный учитель, обобщил накопленные экспериментальные данные и сформулировал **закон кратных отношений**: *если два элемента могут соединяться с образованием более чем одного соединения, то массы обоих элементов в соединениях относятся как простые целые числа*. Дальтон пришёл к выводу, что справедливость такого закона можно объяснить, если принять некоторые положения, а именно: *каждый химический элемент состоит из атомов одного вида, а каждое химическое соединение включает в себя атомы двух или нескольких элементов, причём соотношение между ними в соединении всегда постоянно*. В ходе химических превращений сами атомы не изменяются. Эти положения оказались правильными, хотя Дальтон ещё не пришёл к чёткому представлению о составе молекул. Он полагал, например, что состав воды соответствует формуле «НО».

Результаты последующих экспериментов начали оценивать с учетом атомистической теории Дальтона. В 1809 г. Жозеф Луи Гей-Люссак (1778 – 1850) определил, что *газы вступают во взаимодействие друг с другом в определенных объёмных соотношениях*. В 1811 г. Амедео Авогадро (1776 – 1856) предположил, что *при одинаковых температуре и давлении равные объёмы разных газов состоят из одинакового числа частиц*. Но при интерпретации результатов экспериментов возникли некоторые противоречия, т.к. считалось, что водород, кислород, хлор и некоторые другие газы состоят из одноатомных частиц. Эти противоречия разрешил Станислао Канниццаро (1826 – 1910). Он пришёл к выводу, о котором сообщил в 1860 г., что молекулы ряда газов двухатомны: H_2 , O_2 , Cl_2 . Далее, используя представления Авогадро, он определил массы 1 л разных газов и сравнил их с массой 1 л водорода (H_2), что позволило определить относительные массы молекул исследуемых газов. На примере H_2 и O_2 расчет выглядит следующим образом:

$$\frac{\text{Масса 1,0 л } O_2}{\text{Масса 1,0 л } H_2} = \frac{1,429 \text{ г}}{0,089 \text{ г}} = \frac{32}{2}.$$

Следовательно, молекулярная масса O_2 равна 32, а его атомная масса равна 16.

Определение атомных масс создало основу для систематики элементов. В 1869 г. русский химик Дмитрий Иванович Менделеев (1834–1907) сообщил об открытии **периодического закона** и создании **периодической системы элементов**. Закон был дан в следующей формулировке: *свойства простых веществ, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов*.

Менделеев уже в ходе составления периодической таблицы уточнил атомные массы некоторых элементов. Так, для урана атомная масса принималась равной 120 и он должен был разместиться в периодической таблице между оловом и сурьмой.

Менделеев увеличил атомную массу для этого элемента до 240 (точное значение 238,03) и поместил его на другую позицию в таблице. Он исправил атомную массу индия с 76 до 114 (точное значение 114,82).

Вариант периодической таблицы, предложенный Менделеевым и дополненный элементами в последующее время, широко известен. В 1985 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) рекомендовал новый, длиннопериодный, вариант периодической таблицы, в котором элементы разделены на 18 групп. Он приведен на обложке книги.

Современную формулировку периодического закона и сведения о периодической таблице и её значении мы рассмотрим более подробно в седьмой главе. А пока продолжим обсуждение атома, но теперь уже его строения.

2.2. Открытие электрона

В 1891 г. ирландский физик Джордж Джонсон Стоуни (1826 – 1911) сделал вывод о том, что электричество существует в виде дискретных единичных зарядов. Он ввел понятие *электрон* для предполагаемой единицы электричества. Несколько лет спустя физики предприняли исследование прохождения электричества через газы. Между электродами, впаянными в стеклянную трубку, создали большую разность потенциалов ($\approx 10\,000\text{ В}$), что порождало испускание лучей катодом (катодные лучи). В 1895 г. Жан Батист Гиррен (1870 – 1942) показал, что катодные лучи состоят из отрицательно заряженных частиц. В 1897 г. Джозеф Джон Томсон (1856 – 1940) изучил отклонение катодных лучей в магнитном и электрическом полях и убедился, что эти лучи представляют собой поток заряженных частиц и отношение заряда к массе (e/m) у частиц остаётся постоянным, независимо от материала катода. Он пришёл к выводу, что эти частицы представляют особую форму вещества. Сопоставление количественных результатов исследований Томсона и Стоуни позволило заключить, что катодные лучи – это поток электронов. Роберт Эндрюс Милликен (1868 – 1953) измерял заряды капелек масла и при математической обработке полученных значений обнаружил в 1911 г., что все они имеют общий множитель $1,6 \cdot 10^{-19}$ кулонов (Кл). Это значение было принято за величину заряда электрона как наименьшей частицы электричества. В последнее время были проведены более точные измерения, которые привели к значению $e = 1,60218 \cdot 10^{-19}\text{ Кл}^*$. Из соотношения e/m была определена масса электрона, $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31}\text{ кг}$. Эта масса составляет $1/1837$ часть массы атома водорода.

При исследовании катодных лучей, представляющих собой поток электронов, была определена скорость движения электронов, она составила примерно $1/5$ скорости света. При таких скоростях частиц уже нельзя игнорировать зависимость массы от скорости. Масса частицы, двигающейся с большой скоростью, определяется уравнением (1.2):

* Значение e условно принято считать положительной величиной, но заряд электрона имеет отрицательный знак (e^-).

$$m_{\text{движ}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}.$$

Если электрон ускоряется, проходя разность потенциалов в 10 000 В, то он приобретает скорость порядка $6 \cdot 10^7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда

$$\frac{m_{\text{движ}}}{m_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{6 \cdot 10^7}{3 \cdot 10^8}\right)^2}} = 1,02.$$

Таким образом, если скорость частицы достигает 1/5 скорости света, то её масса увеличивается примерно на 2 % по сравнению с массой покоя. При дальнейшем увеличении скорости частицы, обладающей массой покоя, релятивистский эффект начинает быстро нарастать и частица не может достигать скорости света.

В 1932 г. Карл Андерсон обнаружил в космических лучах позитрон e^+ – античастицу по отношению к электрону e^- . Многие их свойства различаются только по знаку.

2.3. Открытие рентгеновских лучей и радиоактивности

В 1895 г. немецкий ученый Вильгельм Конрад Рентген (1845 – 1923), используя разрядную трубку, открыл новый тип излучения. Оно не было подобно катодным лучам и не отклонялось в электрическом и магнитном полях. Оказалось, что излучение проходит через вещества, непрозрачные для обычного света, вызывает флюоресценцию (свечение) некоторых веществ. Фотографические материалы «засвечиваются» под действием этого излучения. Рентген назвал излучение «х-лучи», позднее их стали называть «рентгеновские лучи». Они сразу же нашли применение в медицине, а затем и в исследованиях различных материалов.

Вскоре были открыты природные источники излучений. В 1896 г. французский исследователь Антуан Анри Беккерель (1852 – 1908) обнаружил, что минералы, содержащие уран, испускают излучение, которое проникает через защитную бумагу и затемняет фотографические пластинки. Он объяснил это явление спонтанным (самопроизвольным) испусканием радиации ураном. Мария Склодовская-Кюри (1867 – 1934) назвала его *радиоактивностью*. Она показала, что в урановой руде наряду с ураном существуют другие элементы, обладающие радиоактивностью. Она и ее муж Пьер Кюри (1859 – 1906) выделили из руды новые элементы – полоний и радий (1896), которые являются источниками излучений. В последующие годы Эрнест Резерфорд (1871 – 1937) выявил три типа радиоактивных излучений: гамма (γ)-лучи, бета (β)-частицы и альфа (α)-частицы. Они имеют следующую природу: γ -лучи подобны свету, но имеют очень короткую длину волны (высокую энергию), β -частицы – электроны, движущиеся с высокой скоростью; α -частицы имеют положительный за-

ряд, равный по абсолютной величине двум зарядам электрона, и массу, превышающую в 73 000 раз массу электрона (ядра He).

2.4. Ядро атома

В 1909 г. Резерфорд совместно с Гейгером и Марсденом провели ряд опытов по рассеянию α -частиц веществами. Использовали пластинки слюды и золотую фольгу. Большинство α -частиц проходили через вещество, испытывая лишь небольшие угловые отклонения. Однако небольшую их долю (1 из 100 000) составляли частицы, которые резко меняли направление, они отклонялись на 90° и более. Всё это можно было объяснить столкновением отдельных α -частиц с другими положительно заряженными частицами большой массы, которые занимают лишь малую часть объема атома. Резерфорд пришёл к выводу, что это – **атомное ядро**. По его оценкам площадь поперечного сечения ядра не превышает 10^{-8} площади сечения атома. По размеру доля ядра в атоме составляет $(10^{-8})^{1/2} = 10^{-4}$. Диаметр атома золота равен $3 \cdot 10^{-10}$ м и, следовательно, диаметр его ядра достигает лишь $3 \cdot 10^{-14}$ м.

На основе результатов по рассеянию α -частиц Резерфорд предложил модель атома. В центре атома находится ядро – плотная, положительно заряженная частица, в которой сосредоточена наибольшая часть массы атома. Вокруг ядра двигаются электроны на расстояниях, значительно больших размера ядра. Поэтому основная часть пространства атома представляется «пустой».

После открытия электрона и ядра начинается формирование идеи о взаимосвязи заряда ядра, числа электронов и вида элемента. Эту идею экспериментально подтвердил английский физик Генри Джефрис Мозли (1887 – 1915). В 1914 г. он изобрёл метод измерения величины положительного заряда ядер атома, что позволило устанавливать атомные номера элементов. Мозли помещал в рентгеновскую трубку мишени, изготовленные из материалов на основе разных элементов. Мощный поток электронов падал на мишень, и она испускала рентгеновские лучи. Было установлено, что длина волны рентгеновского излучения зависит от материала мишени. Более того, была получена чёткая линейная зависимость между значениями квадратных корней из обратных величин длин волн (λ) и положением элементов в периодической таблице.

Для понимания природы заряда и массы ядра важно было также открытие **протонов** и **нейтронов**.

Протоны наблюдал впервые Е. Гольдштейн в 1886 г. Он использовал модифицированную разрядную трубку для получения катодных лучей, которые представляют собой поток электронов, летящих от катода к аноду. Было обнаружено, что в обратном направлении (от анода к катоду) движется поток положительных частиц, заряд которых равен по абсолютной величине заряду электрона. Такие частицы называли протонами.

Нейтроны вначале были предсказаны и лишь позднее обнаружены экспериментально. В 1921 г. американский химик У.Д.Харкинс предположил, что ядра атомов

состоят из протонов и нейтронов, хотя нейтрон ещё не был открыт. Он назвал «нейтроном» гипотетическую частицу с массой, равной массе протона, но не имеющую заряда. Официальной датой открытия нейтрона признан 1932 г. Это открытие сделал английский физик Джеймс Чедвик при изучении ядерной реакции, в результате которой испускались нейтроны.

После открытия протона и нейтрона было признано, что они являются частицами (нуклонами), составляющими ядро. Нейтронно-протонная теория позволила объяснить наблюдаемые экспериментально заряды и массы атомов всех известных элементов. В настоящее время учёные, занимающиеся ядерной проблемой, считают строение ядер более сложным. Но для объяснения химических превращений вполне достаточен упрощенный вариант теории.

Рассмотрим с позиций нейтронно-протонной теории состав ядер конкретных элементов. Но прежде всего представим современные значения массы и заряда электрона, протона и нейтрона (табл. 2.1).

Указанные в таблице частицы называли *элементарными*, т.к. полагали, что они более не делимы. Известны и другие элементарные частицы.

Т а б л и ц а 2.1. Масса и заряд электрона, протона и нейтрона

Частица	Символ	Масса, кг	Заряд *
Электрон	${}^0_1e(e^-)$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	1-
Протон	${}^1_1p(p^+)$	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1+
Нейтрон	${}^1_0n(n^0)$	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0

* Величина заряда электрона и протона равна $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

При более точных измерениях массы протона и нейтрона было установлено, что они несколько различаются: $m_p = 1,67265 \cdot 10^{-27}$ кг и $m_n = 1,67495 \cdot 10^{-27}$ кг. Но в условиях химических превращений их массы принимаются одинаковыми.

Поскольку в составе ядра только протоны имеют заряд, то для нейтрального атома справедливо равенство

$$\text{Атомный номер (Z)} = \text{число протонов} = \text{число электронов}.$$

Ядро элемента обозначается следующим образом:

$${}^A_ZX,$$

где A – *массовое число*, оно равно сумме протонов и нейтронов в ядре; Z – *атомный номер*, он равен числу протонов в ядре, X – символ элемента.

Таким образом, атомный номер сразу же показывает число протонов в ядре, а число нейтронов можно вычислить с помощью следующего соотношения:

$$\text{Число нейтронов} = \text{массовое число (A)} - \text{атомный номер (Z)}.$$

Фактически расчет сводится к вычислению разности:

Число нейтронов = (число ${}^1_0p + {}^1_0n$) – (число ${}^1_1p$).

Так, ядро ${}^{23}_{11}\text{Na}$ содержит $11{}^1_1p$ и $12{}^1_0n$.

Пример 2.1. Определим число протонов и нейтронов в ядре ${}^{238}_{92}\text{U}$.

Решение. Символ ${}^{238}_{92}\text{U}$ означает, что $Z = 92$ и $A = 238$. Число протонов = $Z = 92$.

Число нейтронов = $A - Z = 238 - 92 = 146$.

Мы видим, что число нейтронов в ядре превышает число протонов. Обычно разница тем больше, чем выше атомный номер элемента.

2.5. Изотопы. Атомная единица массы

Изотопы были обнаружены впервые в опытах Дж.Дж. Томсона в 1912 г., когда он наблюдал отклонение заряженных частиц в электрическом и магнитном поле.

Если поток электронов (катодные лучи) сталкивается с атомами элементов, то происходит ионизация атомов и они становятся положительно заряженными частицами. Эксперименты проводились с атомами неона. Томсон обнаружил, что ионизированные атомы неона имеют разную массу: одни в 20 раз, а другие в 22 раза больше массы протона. Их назвали *изотопами*. Термин образован из греческих слов *isos* – такой же и *topos* – место. Имелось в виду, что изотопы одного и того же элемента занимают одинаковое место в периодической таблице.

Идея метода Томсона была усовершенствована, что позволило создать прибор, масс-спектрограф, использующий принцип отклонения ионизированных атомов от прямолинейных траекторий при одновременном воздействии на них электрического и магнитного поля. Пучки ионов с одинаковыми значениями m/z (m – масса иона, z – заряд) фокусируются в строго определенных позициях. Детектором может быть фотопластинка, и на ней фиксируется четкая линия. Современные масс-спектрографы позволяют достигнуть очень высокой точности измерения масс частиц и делают возможной идентификацию изотопов.

Элементы в природе представляют собой смеси изотопов. Например, природный углерод состоит из изотопов 98,89 % ${}^{12}_6\text{C}$ и 1,11 % ${}^{13}_6\text{C}$ (не считая следовых количеств радиоактивного изотопа ${}^{14}_6\text{C}$).

Если выразить массу атома в граммах, то получается очень малая величина. Поэтому массы атомов определяются в относительных единицах. В качестве атомной единицы массы (а.е.м.) принята 1/12 часть массы изотопа ${}^{12}_6\text{C}$. Она признана в качестве стандарта. Поскольку атомная единица массы задается через массу изотопа углерода, её называют иногда *углеродной единицей*. В периодической таблице для каждого элемента приводится значение *относительной атомной массы*, т.е. средней массы атома элемента при его природном изотопном составе, отнесенной к 1/12 массы атома углерода ${}^{12}_6\text{C}$. В случае необходимости можно вычислить массу атома элемента как произведение:

$$M_r = A_r \cdot (\text{а.е.м.}),$$

где A_r – относительная атомная масса элемента, а.е.м. – атомная единица массы.
 $1 \text{ а.е.м.} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Пример 2.2. Проверим значение средней атомной массы углерода, приведенное в периодической таблице, если известен его изотопный состав: 98,89 % $^{12}_6\text{C}$ и 1,11 % $^{13}_6\text{C}$.

Решение. Атомная масса (C) = 12,00 а.е.м.·98,89 % + 13,00 а.е.м.·1,11 % = 11,87 а.е.м. + 0,14 а.е.м. = 12,01 а.е.м.

Вывод: расчет подтверждает значение атомной массы углерода, приведенное в периодической таблице.

Пример 2.3. В периодической таблице указана относительная атомная масса меди, она равна 63,55. Известно, что медь состоит из изотопов $^{63}_{29}\text{Cu}$ и $^{65}_{29}\text{Cu}$. Необходимо определить процентное содержание изотопов.

Решение. Если обозначить через x содержание изотопа $^{63}_{29}\text{Cu}$ и через y – содержание изотопа $^{65}_{29}\text{Cu}$, то $x + y = 100$ %.

Отсюда

$$\text{Атомная масса (Cu)} = \frac{63x + 65y}{100} \text{ а.е.м.} = 63,55 \text{ а.е.м.}$$

Выразим y через x и подставим полученное выражение в уравнение:

$$\text{Атомная масса (Cu)} = \frac{63x + 65(100 - x)}{100} \text{ а.е.м.} = 63,55 \text{ а.е.м.}$$

Результат расчета: $x = 72,5$ % и $y = 27,5$ %.

Ответ. Содержание изотопов: $^{63}_{29}\text{Cu}$ – 72,5 % и $^{65}_{29}\text{Cu}$ – 27,5 %. Полученные значения близки к действительным.

Химические свойства элементов определяются прежде всего электронным строением их атомов (см. раздел 6.7). Масса атома не играет существенной роли непосредственно в формировании химических свойств элементов. Поэтому изотопы одного и того же элемента не различимы по химическим свойствам. Радиоактивные изотопы вводят как «метку» в соединения стабильных изотопов того же элемента и далее по радиоактивности отслеживают поведение элемента в ходе различных превращений его соединений (*метод меченых атомов*).

Физические свойства атомов элементов и их соединений в той или иной мере зависят от изотопного состава. Относительное различие масс изотопов особенно существенно у наиболее легкого элемента – водорода. Сведения об изотопах водорода приведены в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2.2. Изотопы водорода

Наименование	Символ	Число p^+	Число n^0	Массовое число A	Содержание в природе, %
Протий	$\text{H}(^1_1\text{H})$	1	0	1	99,986
Дейтерий	$\text{D}(^2_1\text{H})$	1	1	2	0,014
Тритий	$\text{T}(^3_1\text{H})$	1	2	3	$7 \cdot 10^{-16}$ *

* Тритий – радиоактивный изотоп, его период полураспада равен 12,26 года.

Примечательно, что ядра водорода ${}^1_1\text{H}$ не содержат нейтронов, и это отличает их от ядер атомов всех других элементов. После ионизации атома водорода остаётся только протон ${}^1_1\text{p}$. Свойства H_2O и D_2O (тяжёлая вода) сопоставляются в табл. 2.3.

Т а б л и ц а 2.3. Некоторые свойства H_2O и D_2O

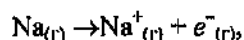
Наименование свойства и единицы его измерения	H_2O	D_2O
Точка замерзания, $^{\circ}\text{C}$	0	3,82
Точка кипения, $^{\circ}\text{C}$	100	101,42
Плотность при 20 $^{\circ}\text{C}$, г см^{-3}	0,917	1,017
Температура максимальной плотности, $^{\circ}\text{C}$	4	11,6
Ионное произведение воды K_w при 22 $^{\circ}\text{C}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-15}$
Растворимость NaCl при 25 $^{\circ}\text{C}$, $\text{г NaCl/100 г H}_2\text{O, D}_2\text{O}$	35,9	30,5

Перечисленные свойства будут рассмотрены в том или ином плане в последующих главах книги. Но сопоставление их численных значений демонстрирует влияние различия масс изотопов на физические свойства веществ. Однако по мере утяжеления ядер относительное различие масс изотопов становится всё менее существенным и соответственно уменьшается различие физических свойств их соединений.

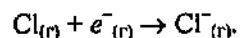
2.6. Ионы и их образование

Нейтральный атом имеет число электронов, равное заряду ядра (числу протонов в ядре). Но атомы могут отдавать или присоединять некоторое количество электронов, образуя *ионы*, соответственно *катионы* и *анионы*. *Катионы* – это положительно заряженные атомы или группы атомов. Примеры: Na^+ , Ca^{2+} , VO_2^+ , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и другие. *Анионы* – это отрицательно заряженные атомы или группы атомов: Cl^- , S^{2-} , O_2^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и другие.

Атомы и ионы могут находиться в разных фазовых состояниях. Начнём с газообразного состояния. Процесс ионизации натрия в *газообразном состоянии* происходит согласно уравнению



где символ «г» указывает на газообразное состояние. В нейтральном атоме Na содержится 11 p^+ (ядро) и 11 e^- . После ионизации атома число протонов в ядре не изменяется, но число электронов понижается до 10. Легче других отдают электроны атомы элементов, стоящих в нижней левой части периодической таблицы. Атомы элементов, стоящих в верхней правой части периодической таблицы, наоборот, более склонны к присоединению электронов:



Особую группу элементов составляют благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Они имеют устойчивую электронную оболочку и наиболее трудно поддаются ионизации.

В газообразном состоянии можно создать условия, при которых атом любого элемента способен потерять много электронов и даже подвергнуться полной ионизации. Однако самопроизвольно присоединять электроны могут атомы немногих элементов (и обычно не более одного электрона на атом). Образующийся отрицательно заряженный ион (анион) электростатически отталкивает следующие электроны.

В твердом состоянии в одних веществах могут сохраняться нейтральные атомы, а в других на атомах появляются положительные или отрицательные заряды (при общей электронейтральности вещества). Но фактические заряды обычно не достигают большой величины и не имеют целочисленных значений. При переводе любого благородного газа в твердое состояние их атомы не приобретают какой-либо постоянный заряд. Заряды на атомах в паре $\text{Na}^{+0,7} - \text{Cl}^{-0,7}$ (газообразное состояние) не достигают полных значений. Величина зарядов определяется характером химической связи между атомами. Однако во многих случаях вполне приемлемо исходить из более простой модели твердого тела, в которой ионам условно приписывают целочисленные заряды: Na^+ , Cl^- , Zn^{2+} , O^{2-} и другие. В то же время существует круг задач, при решении которых необходимо учитывать фактические значения зарядов на атомах в соединениях.

Аналогичная проблема существует при определении зарядов атомов в сложных ионах. Например, анион SO_4^{2-} имеет заряд 2-. Он принадлежит иону в целом, и совсем не очевидно, как он распределяется между отдельными атомами.

Состояние ионов в водных растворах имеет свои особенности, что отражает уравнение процесса растворения:



Дополнительные символы означают: к – кристаллическое состояние, ж – жидкое состояние.

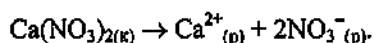
При переходе в раствор ионы Na^+ и Cl^- испытывают *гидратацию* и становятся *гидратированными ионами*. Это означает, что каждый из них окружается некоторым количеством молекул воды. Гидратация ионов существенно влияет на процесс растворения веществ, и пренебрегать ею нельзя.

Уравнение процесса растворения (2.1) обычно записывают в более простой форме:



где символ «р» означает не только то, что ион находится в растворе, но и указывает на его гидратированное состояние.

Другой пример:



Смысл уравнения тот же, что и в предыдущем примере.

2.7. Степень окисления

Для составления формул соединений и обеспечения баланса в уравнениях химических реакций удобно пользоваться значениями *степеней окисления* элементов. Это понятие возникло в тесной связи с химическими реакциями окисления элементов. Рассмотрим конкретные примеры:



Если атом элемента отдает электроны, то он испытывает процесс окисления (противоположный процесс – восстановление). Приведенные уравнения показывают, что железо может иметь разные *состояния окисления* (Fe^{2+} и Fe^{3+}), которые характеризуются разными *степенями окисления* (+2 и +3) или, можно также сказать, разными *окислительными числами*.

Далее понятию степени окисления придали более широкий смысл. Отрицательные значения также называли степенями окисления. Так, сера имеет следующие степени окисления: $\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$, $\overset{+4}{\text{SO}_2}$, $\overset{+6}{\text{SO}_3}$.

Степень окисления изображают арабской цифрой над символом элемента, а знак указывают впереди цифры. Используют также римские цифры, прежде всего в названиях ионов и соединений.

Примеры:

Cr^{3+} – ион хрома (III), FeCl_2 – хлорид железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа (III).

Существуют правила определения степени окисления атомов элементов. Они следующие:

1. *Степень окисления атомов элемента, находящегося в форме простого вещества (в «свободном» состоянии), равна нулю.*

Примеры: $\overset{0}{\text{Cu}}_{(к)}$, $\overset{0}{\text{Au}}_{(к)}$, $\overset{0}{\text{Fe}}_{(к)}$, $\overset{0}{\text{C}}_{(к)}$, $\overset{0}{\text{Br}_2}_{(к)}$, $\overset{0}{\text{H}}_{2(г)}$, $\overset{0}{\text{O}}_{2(г)}$ и др.

2. *Степень окисления одноатомного иона равна его заряду.*

Так, ионы Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Br^- и S^{2-} имеют степень окисления +1, +2, +2, +3, -1 и -2 соответственно.

3. *Важна степень окисления H, т.к. её используют для вычисления степени окисления других элементов. Если H связан с неметаллами, то его степень окисления +1.*

Примеры: $\overset{+1}{\text{HCl}}$, $\overset{+1}{\text{NH}_3}$, $\overset{+1}{\text{CH}_4}$.

Имеются соединения водорода с металлами (гидриды), в которых степень окисления H равна -1.

Примеры: $\overset{-1}{\text{LiH}}$, $\overset{-1}{\text{NaH}}$, $\overset{-1}{\text{CaH}_2}$.

4. Важна степень окисления O, т.к. её используют для вычисления степени окисления многих других элементов (большинство элементов образуют оксиды). В нормальных оксидах степень окисления O равна -2.

Примеры: $\overset{-2}{\text{Na}_2\text{O}}$, $\overset{-2}{\text{CaO}}$, $\overset{-2}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, $\overset{-2}{\text{H}_2\text{O}}$, $\overset{-2}{\text{CO}_2}$, $\overset{-2}{\text{SO}_2}$, $\overset{-2}{\text{P}_2\text{O}_5}$.

Однако в пероксидах, содержащих ион O_2^{2-} (-O-O-), степень окисления O равна -1.

Примеры: $\overset{-1}{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\overset{-1}{\text{Na}_2\text{O}_2}$, $\overset{-1}{\text{BaO}_2}$.

5. Степень окисления галогенов (F, Cl, Br, I) во всех бинарных соединениях, за исключением соединений с кислородом и атомами других галогенов, равна -1.

Примеры: $\overset{-1}{\text{HF}}$, $\overset{-1}{\text{HCl}}$, $\overset{-1}{\text{BeCl}_2}$, $\overset{-1}{\text{PBr}_3}$, $\overset{-1}{\text{Cl}_4}$.

6. Степень окисления щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) в соединениях равна +1, а степень окисления металлов второй группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в соединениях равна +2.

Примеры: $\overset{+1}{\text{LiH}}$, $\overset{+1}{\text{Li}_2\text{O}}$, $\overset{+2}{\text{BeO}}$, $\overset{+2}{\text{CaCl}_2}$, $\overset{+2}{\text{BaSO}_4}$.

В большинство соединений входят элементы, степень окисления которых фиксирована и достаточно надежно определяется согласно приведенным выше правилам. Это позволяет вычислить степень окисления элемента, у которого она не известна.

Пример 2.4. Необходимо вычислить степень окисления следующих элементов в соединениях: Cl в HClO_4 , Cr в $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, N в NH_4Cl .

Решение. Даны электронейтральные соединения. В каждом таком соединении сумма степеней окисления элементов равна нулю. Воспользуемся этим правилом для расчетов.

$$\text{HClO}_4: +1 + x + (-2) \cdot 4 = 0. \quad x = +7.$$

Ответ: степень окисления Cl равна +7.

$$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: (+1) \cdot 2 + 2x + (-2) \cdot 7 = 0. \quad x = +6.$$

Ответ: степень окисления Cr равна +6.

$$\text{NH}_4\text{Cl}: x + (+1) \cdot 4 + (-1) \cdot 1 = 0. \quad x = -3.$$

Ответ: степень окисления N равна -3.

Пример 2.5. Необходимо вычислить степень окисления следующих элементов в сложных ионах: Mn в MnO_4^- , Si в SiF_6^{2-} , Fe в $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Решение. Поскольку ион имеет заряд, то сумма степеней окисления входящих в его состав элементов должна быть равна величине этого заряда. Зная такое правило, проведем вычисления.

$$\text{MnO}_4^-: x + (-2) \cdot 4 = -1. \quad x = +7.$$

Ответ: степень окисления Mn равна +7.

$$\text{SiF}_6^{2-}: x + (-1) \cdot 6 = -2. \quad x = +4.$$

Ответ: степень окисления Si равна +4.

$$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}: x + (+1) \cdot 12 + (-2) \cdot 6 = +3. \quad x = +3.$$

Ответ: степень окисления Fe равна +3.

Для этого иона расчеты можно было не проводить, т.к. H_2O – нейтральная группа и не изменяет заряд иона, независимо от числа этих групп в соединении.

2.8. Химические формулы

Химическая формула вещества включает в себя химические символы элементов с указанием подстрочных числовых индексов, чтобы передать соотношение атомов различных элементов в веществе.

Примеры химических формул веществ: H_2 , H_2O , Fe_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Каждая из этих формул указывает, какие атомы и в каком соотношении входят в состав вещества. Химические формулы используют как для молекулярных, так и для ионных соединений. Но есть некоторые особенности составления химических формул для разных групп соединений.

Молекулярные соединения состоят из молекул. Молекула – это определенная группа атомов, которые имеют между собой химические связи. Обычно связи между атомами в молекуле носят ковалентный характер. Молекулы характерны для соединений неметаллов.

Примеры: H_2 , O_2 , H_2O , PCl_5 , SF_6 , XeO_3F_2 .

Молекулярная формула указывает число атомов каждого из элементов, входящих в состав молекулы.

Примеры: H_2 , O_2 , H_2O , H_2O_2 , S_2 , S_3 , S_4 , S_8 .

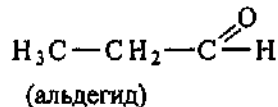
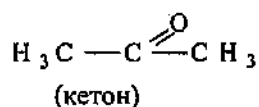
Приведённые примеры показывают, что молекулы различаются составом (H_2 , O_2 , H_2O), соотношением атомов разных элементов (H_2O и H_2O_2). Встречаются и простые вещества, в молекулах которых содержится разное число атомов одного и того же элемента (S_2 , S_3 , S_4 , S_8). Таким образом, молекулярная формула – это не что иное, как химическая формула с точным указанием числа каждого (или данного) вида атомов в молекуле.

Свойства молекул зависят не только от их состава, но и от структуры. Структурная формула – это химическая формула, которая показывает, как атомы связаны друг с другом в молекуле.

Примеры: H_2O и H_2O_2 . Структурные формулы этих соединений: $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

Такие формулы особенно важны в органической химии.

Например, дана химическая формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Без структурной формулы нельзя идентифицировать соединение, а именно



Для понимания свойств молекул имеет значение также их геометрическое строение. Мы вернемся к обсуждению этой проблемы в разделе 8.3.

Ионные соединения состоят из катионов и анионов. Они образуются, когда соединяются атомы металлов и неметаллов. В ионных соединениях нет молекул. Их иногда называют макромолекулами. Химическая формула ионного соединения составляется так, чтобы наименьшими целыми числами в виде подстрочных индексов передавалось соотношение между атомами разных элементов, входящих в состав соединения. При этом заряды ионов опускаются, не указываются подстрочные индексы, равные единице.

Примеры: NaCl , NaNO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ионные соединения не содержат молекул, и химические формулы отражают состав условных «частиц», которые принято называть *формульными единицами* вещества.

Понятие формульной единицы иногда распространяют на реальные частицы вещества (молекулы, атомы, ионы, электроны и другие).

При проведении химического анализа устанавливают соотношение между атомами элементов в составе вещества, что позволяет составить эмпирическую формулу соединения.

Эмпирическая формула (или *простейшая формула*) вещества есть химическая формула, которая записывается с минимальными целочисленными подстрочными индексами. Она не отражает состав молекул, но совпадает по смыслу с формульной единицей ионных соединений.

Рассмотренные понятия обобщим на примере из области органической химии. Применим разные виды формул для характеристики этена и бутена-1.

	Этен	Бутен-1
Эмпирическая формула:	CH_2	CH_2
Молекулярная формула (формульная единица):	C_2H_4	C_4H_8
Структурная формула:	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & - \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ & & & \\ & \text{H} & & \text{H} \end{array}$
Молекулярная масса:	28,04 а.е.м	56,08 а.е.м.

Каждая из формул дает определенную информацию о соответствующих соединениях.

2.9. Концепция моля

Моль является единицей количества вещества, принятой Международной системой единиц (СИ). Согласно определению *моль — это количество вещества определенной химической формулы, содержащее то же количество формульных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и других частиц), сколько атомов содержится в 12 г чистого изотопа $^{12}_6\text{C}$.*

В химии очень широко используется представление о количестве вещества в молях. При этом рекомендуется соблюдать правило: слово «моль» после числа не склоняется: 1 моль, 10 моль, 1,5 моль, 0,01 моль и т.д. Какое-либо количество вещества, например H_2O , можно записать: $n_{\text{H}_2\text{O}} = 5,60$ моль.

Возможность использования «моль» в качестве единицы количества вещества определяется тем, что

1 моль вещества содержит $6,0225 \cdot 10^{23}$ формульных единиц (в разных её проявлениях).

Так, 1 моль Fe содержит $6,0225 \cdot 10^{23}$ атомов, 1 моль Na^+ – $6,0225 \cdot 10^{23}$ ионов, 1 моль H_2O – $6,0225 \cdot 10^{23}$ молекул, 1 моль e^- – $6,0225 \cdot 10^{23}$ электронов.

Для ионного вещества в качестве «частицы» принимают непосредственно формульную единицу.

Н а п р и м е р: 1 моль NaCl включает в себя $6,0225 \cdot 10^{23}$ формульных единиц. Примеры формульных единиц для других ионных соединений: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Количество формульных единиц в моле называется числом Авогадро, N_A , и в общем случае

$$N_A = 6,0225 \cdot 10^{23}.$$

Для вычислений принято использовать величины молярных масс веществ.

Молярная масса вещества – это масса одного моля вещества.

Чтобы определить молярную массу элемента M_x , нужно выписать из периодической таблицы величину его относительной атомной массы A_r , выразить ее в граммах и отнести к 1 моль элемента. В конечном итоге получаем единицу молярной массы: г/моль.

Пример 2.6. Элемент менделевий ($Z = 101$) был синтезирован в 1995 г. американскими исследователями путем бомбардировки α -частицами (${}^4_2\text{He}$) ядер ${}^{252}_{98}\text{Cf}$. Получен радиоактивный изотоп ${}^{256}_{101}\text{Md}$ с периодом полураспада 1,5 ч. В ходе экспериментов удавалось получить несколько атомов нового элемента, которые идентифицировались по радиоактивному излучению. Элемент был назван в честь первооткрывателя периодического закона и периодической таблицы Д.И. Менделеева. Вычислим массу пяти атомов Md.

Решение. Относительная атомная масса изотопа менделевия равна 256. Зная физический смысл и величину числа Авогадро, примем, что молярной массе ${}^{256}\text{Md}$ (256 г/моль) соответствуют $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов этого вещества. Отсюда определим массу пяти атомов:

$$5m_{\text{Md}} = \frac{256 \text{ г/моль} \cdot 5 \text{ атомов}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов/моль}} = 2,1 \cdot 10^{-21} \text{ г}.$$

Такое количество вещества невозможно определить весовым методом.

Пример 2.7. Определим молярные массы элементов: Na, Pb, U.

Решение. Для определения молярных масс указанных элементов выпишем из периодической таблицы значения соответствующих им относительных атомных масс (A_r), выразим их в единицах г/моль и получим

$$M_{\text{Na}} = 22,99 \text{ г/моль}, M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ г/моль}, M_{\text{U}} = 238,03 \text{ г/моль}.$$

Молярную массу соединения вычисляют путем сложения относительных атомных масс элементов с учетом их содержания в формульной единице. Единица молярной массы соединения – г/моль. Молярная масса соединения численно равна относительной молярной массе этого соединения.

Пример 2.8. Вычислим молярные массы соединений, заданных химическими формулами: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Ход решения отражает следующая схема.

Для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$2 \text{ моль Al} \cdot 26,98 \text{ г/моль} = 53,96 \text{ г},$$

$$3 \text{ моль S} \cdot 32,07 \text{ г/моль} = 96,21 \text{ г},$$

$$12 \text{ моль O} \cdot 16,00 \text{ г/моль} = 192,00 \text{ г}.$$

Просуммируем массы атомов и отнесем их к 1 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В итоге получим:

$$\text{Молярная масса } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342,17 \text{ г/моль}.$$

Для $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

$$2 \text{ моль Na} \cdot 22,99 \text{ г/моль} = 45,98 \text{ г},$$

$$1 \text{ моль C} \cdot 12,01 \text{ г/моль} = 12,01 \text{ г},$$

$$3 \text{ моль O} \cdot 16,00 \text{ г/моль} = 48,00 \text{ г},$$

$$10 \text{ моль H}_2\text{O} \cdot 18,01 \text{ г/моль} = 180,10 \text{ г}.$$

Просуммируем массы атомов и отнесем их к 1 моль $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В итоге получим:

$$\text{Молярная масса } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 286,06 \text{ г/моль}.$$

Пример 2.9. Сколько молей содержится в 147,14 г H_2SO_4 (чистая H_2SO_4)?

Решение. Вычислим молярную массу H_2SO_4 .

$$2 \text{ моль H} \cdot 1,01 \text{ г/моль} = 2,02 \text{ г},$$

$$1 \text{ моль S} \cdot 32,07 \text{ г/моль} = 32,07 \text{ г},$$

$$4 \text{ моль O} \cdot 16,00 \text{ г/моль} = 64,00 \text{ г}.$$

Просуммируем массы атомов и отнесем их к 1 моль H_2SO_4 . В итоге получим:

$$\text{Молярная масса } \text{H}_2\text{SO}_4 = 98,09 \text{ г/моль}.$$

Вычислим число молей H_2SO_4 , содержащихся в 147,14 г вещества.

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{147,14 \text{ г}}{98,09 \text{ г/моль}} = 1,5 \text{ моль}.$$

Пример 2.10. Вычислим процентное содержание каждого элемента в составе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. Молярная масса $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342,17 \text{ г/моль}$. Отсюда масса 1 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342,17 \text{ г/моль}$. Известны также молярные массы элементов, образующих это соединение (см. пример 2.8), что позволяет вычислить их массы в 1 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Дальнейший ход решения отражает следующая схема:

$$\text{Массовая доля (Al)} = [m_{\text{Al}} / m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}] \cdot 100 = (53,96 \text{ г} / 342,17 \text{ г}) \cdot 100 = 15,77 \%$$

$$\text{Массовая доля (S)} = [m_{\text{S}} / m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}] \cdot 100 = (96,21 \text{ г} / 342,17 \text{ г}) \cdot 100 = 28,12 \%$$

$$\text{Массовая доля (O)} = [m_{\text{O}} / m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}] \cdot 100 = (192,00 \text{ г} / 342,17 \text{ г}) \cdot 100 = 56,11 \%$$

Итого: 100,00 %

Пример 2.11. Результаты химического анализа состава оксида фосфора P_xO_y показали следующее содержание в нем элементов: 56,34 % P и 43,66 % O. Какова эмпирическая формула этого оксида?

Решение. Вычислим число молей каждого элемента, приняв их общую массу равной 100,00 г.

$$n_{\text{P}} = \frac{56,34 \text{ г P}}{30,97 \text{ г P / моль P}} = 1,82 \text{ моль P,}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{43,66 \text{ г O}}{16,00 \text{ г O / моль O}} = 2,73 \text{ моль O.}$$

Найдем наименьшее целочисленное отношение $n_{\text{P}} / n_{\text{O}}$.

$$\frac{n_{\text{P}}}{n_{\text{O}}} = \frac{1,82 \text{ моль P}}{2,73 \text{ моль O}} = \frac{1,00 \text{ моль P}}{1,50 \text{ моль O}} = \frac{2 \text{ моль P}}{3 \text{ моль O}}.$$

Ответ: P_2O_3 .

Молярный объем идеального газа при стандартных условиях составляет 22,4 л/моль. Это значение относится к 1 моль любого идеального газа. Более подробная информация о молярном объеме газов дана в разделах 4.2 и 4.9.

2.10. Номенклатура неорганических веществ

Химическая номенклатура есть система названий элементов, соединений и ионов.

В основу номенклатуры неорганических веществ положен их состав, выраженный молекулярной формулой или формульной единицей. Переход от химических формул к названию (и наоборот) определяется *системой номенклатурных правил*. Эти правила утверждены Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC).

Каждому веществу можно дать *систематическое* название, полностью отражающее его состав.

П р и м е р: Fe_2O_3 – триоксид дижелеза, или оксид железа (III).

Можно выбрать любое из этих названий.

Правила номенклатуры допускают использование *традиционных* названий.

П р и м е р ы: H_2SO_4 – серная кислота, Na_2SO_4 – сульфат натрия.

Такой путь составления названий является общепринятым в нашей стране.

Рекомендуются также *специальные* названия.

П р и м е р ы: H_2O – вода, NH_3 – аммиак, OH^- – гидроксид-ион.

Иногда используют *тривиальные* названия:

Na_2CO_3 – кальцинированная сода, NaHCO_3 – пищевая сода, NaOH – едкий натр, CaO – негашеная известь, HCl – соляная кислота и некоторые другие.

Мы ограничимся рассмотрением кратких основ номенклатуры.

Химические элементы. Названия химических элементов приведены в периодической таблице. Некоторые русские названия элементов не совпадают с латинскими. Поскольку это имеет значение для образования названий соединений, напомним исключения:

Ag – серебро, аргентум,	N – азот, нитрогенум,
As – мышьяк, арсеникум,	Ni – никель, никколум,
Au – золото, аурум,	O – кислород, оксиген,
C – углерод, карбонеум,	Pb – свинец, плумбум,
Cu – медь, купрум,	S – сера, сульфур,
Fe – железо, феррум,	Sb – сурьма, стибийум, антимониум,
H – водород, гидроген,	Si – кремний, силицийум,
Hg – ртуть, меркуриум,	Sn – олово, станнум.
Mn – марганец, манганум,	

Некоторые группы элементов имеют специальные названия:

щелочные элементы – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

щелочно-земельные элементы – Ca, Sr, Ba, Ra;

халькогены – O, S, Se, Te, Po;

галогены – F, Cl, Br, I, At;

семейство железа – Fe, Co, Ni;

семейство платины – Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt;

благородные газы – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn;

лантаноиды – (La), Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu;

актиноиды – (Ac), Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Элементы, указанные в скобках, не входят в группы лантаноидов и актиноидов, но по ним названы последующие группы элементов.

Химические элементы условно делят на металлы, неметаллы и металлоиды (полуметаллы).

Металлы и их сплавы обладают блеском, или способностью отражать свет, и обычно являются хорошими проводниками электричества и теплоты.

Неметаллы не обладают этими свойствами. Они занимают правую верхнюю область периодической таблицы. К ним относятся элементы H, C, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, I и все благородные газы.

Металлоиды занимают промежуточное положение по свойствам между металлами и неметаллами. К ним относятся элементы B, Si, Ge, As, Sb, Te и At. Они располагаются в периодической таблице в пограничной области между металлами и неметаллами.

Все остальные элементы периодической таблицы – металлы.

Элементы «побочных подгрупп» (IB – VIIIБ) называют *переходными элементами* или *переходными металлами*. В длиннопериодном варианте периодической таблицы они занимают промежуточное (переходное) положение между щелочными, щелочно-земельными металлами и неметаллами.

Все лантаноиды и актиноиды относятся к металлам.

Сложные вещества. Рассмотрим общие номенклатурные правила построения формул и названий сложных веществ.

Катионы ставятся в формуле на первое место, анионы – на второе. Условные или реальные катионы и анионы могут быть простыми (одноатомными) и сложными (одноэлементными и многоэлементными). Если соединение образовано металлом и неметаллом, то первым записывают в формуле металл, затем – неметалл. В формулах ставят скобки, если какая-либо группа атомов многократно повторяется.

П р и м е р ы: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. В последнем примере в квадратные скобки заключен комплексный ион.

Название сложного вещества согласно его формуле читается в обратном направлении, т.е. в начале называется анион в именительном падеже и затем катион в родительном падеже.

П р и м е р ы:

NaCl – хлорид натрия,

K_2SO_4 – сульфат калия,

CrCl_2 – хлорид хрома (II), т.к. у Cr несколько степеней окисления,

Mn_2O_7 – оксид марганца (VII),

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – гидроксид магния,

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа (III),

$\text{TiO}(\text{OH})_2$ – дигидроксид-оксид титана,

SOF_2 – дифторид-оксид серы,

HBr – бромид водорода (бромоводород),

HCN – цианид водорода (циановодород),

Cu_2S – сульфид меди (I),

$(\text{FeCu})\text{S}_2$ – дисульфид меди-железа,

Li_3N – нитрид трилития,

Mg_3P_2 – дифосфид тримагния (фосфид магния),

Al_4C_3 – трикарбид тетраалюминия,

SiC – монокарбид кремния,

CaH_2 – гидрид кальция,

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидрат аммиака,

$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – полигидрат оксида марганца (IV).

Номенклатурные правила отражают особенности названий сложных веществ, относящихся к разным классам химических соединений.

Кислоты. Для кислот можно использовать систематические или традиционные для русского языка названия, если они существуют.

Пример систематического названия: H_2SO_3 – триоксосульфат (IV) водорода.

Традиционное название оксокислоты складывается из двух слов: собственно названия данной кислоты, выраженного прилагательным, и группового слова – *кислота*. Если элемент, образующий кислоту, имеет две степени окисления, то в названии кислот используются разные суффиксы и окончания: **-ная, -овая, -евая** (выше степень окисления), **-(и)стая** (ниже степень окисления). Если элемент при образовании кислот имеет больше двух степеней окисления, то названия дополняются суффиксами **-новат-** (более высокая из промежуточных степеней окисления) и **-(ов)ист-** (более низкая из промежуточных степеней окисления).

Иногда кислоты различаются содержанием воды, в то время как степень окисления элемента, образующего кислоту, остается без изменения. В названии кислоты предусматривается приставка **орто-**, когда в формуле кислоты больше атомов Н и О, и приставка **мета-**, когда их меньше. Существуют *изополикислоты*, в формулы которых входит более одного атома элемента, образующего кислоту. В названии изополикислоты вводят приставки **ди-, три-, тетра-** и т.д. в соответствии с числом атомов кислотообразующего элемента в формуле.

Ниже даны примеры, иллюстрирующие применение перечисленных номенклатурных правил:

$\text{H}_2\text{S}^{\text{IV}}\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{N}_2^{\text{I}}\text{O}_2$	$\text{HCl}^{\text{I}}\text{O}$
Сернистая	Азотноватистая	Хлорноватистая
$\text{H}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4$	$\text{HN}^{\text{III}}\text{O}_2$	$\text{HCl}^{\text{III}}\text{O}_2$
Серная	Азотистая	Хлористая
	$\text{HN}^{\text{V}}\text{O}_3$	$\text{HCl}^{\text{V}}\text{O}_3$
	Азотная	Хлорноватая
		$\text{HCl}^{\text{VII}}\text{O}_4$
		Хлорная

H_3PO_4 ($3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) – ортофосфорная кислота.

HPO_3 ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) – метафосфорная кислота.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) – дифосфорная кислота.

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3$) – дихромовая кислота.

$\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ($\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3$) – трихромовая кислота.

При растворении галогенидов водорода в воде образуются *бескислородные кислоты* (их растворы), которые называются следующим образом:

HF – фтороводородная кислота,

HCl – хлороводородная кислота,

HBr – бромоводородная кислота,

HI – иодоводородная кислота,

H_2S – сероводородная кислота,

H_2Se – селеноводородная кислота.

Средние соли. Имеют систематические и традиционные названия.

П р и м е р ы систематических названий солей:

Na_2SO_4 – тетраоксосульфат (VI) натрия,

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – гептаоксодихромат (VI) калия,

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – тетраоксосульфат (VI) алюминия-калия.

Традиционные названия солей, если они существуют, имеют более широкое применение, чем систематические. В традиционных названиях солей оксокислот с переменной степенью окисления кислотообразующего элемента используются окончания **-ат** (высшая степень окисления), **-ит** (низшая степень окисления). Если степень окисления больше, чем две, то дополнительно используют приставки **пер-** (самая высшая степень окисления) и **гипо-** (самая низкая степень окисления). *Соли бескислородных кислот* имеют в названии окончание **-ид**. При составлении названий солей используют также некоторые номенклатурные правила, предложенные для кислот.

П р и м е р ы названий солей:

Na_2SO_4 – сульфат натрия,

Na_2SO_3 – сульфит натрия,

Na_2S – сульфид натрия,

KClO_4 – перхлорат калия,

KClO_3 – хлорат калия,

KClO_2 – хлорит калия,

KClO – гипохлорит калия,

KCl – хлорид калия,

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дихромат натрия,

NH_4MgPO_4 – фосфат магния-аммония,

$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_2$ – триметафосфат натрия,

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II),

$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааквабериллия (II).

Основные соли. Традиционные названия основных солей (гидроксо солей) образуют, добавляя к наименованию средней соли приставку **гидроксо-**.

П р и м е р ы:

$(\text{FeOH})\text{Cl}_2$ – гидроксохлорид железа (III),

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – гидроксокарбонат меди (II).

Если гидроксо соли рассматривают как соли и гидроксиды одновременно, то в их названии указывают оба термина.

$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – дигидроксид-дикарбонат трисвинца.

Кислые соли. Традиционные названия кислых солей (гидросолей) образуют, добавляя к наименованию средней соли приставку **гидро-**.

CaHPO_4 – гидрофосфат кальция,

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция,

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – дигидрокарбонат кальция.

Ионы. Номенклатурой предусмотрены названия *ионов*. Достаточно распространены одноатомные ионы (в растворах или в ионных соединениях), примеры которых приведены во фрагменте периодической таблицы (табл. 2.4).

Переходные металлы также образуют одноатомные катионы, наиболее характерные из них следующие: Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

Название одноатомного катиона составляют из группового слова катион в именительном падеже и русского названия элемента в родительном падеже; в конце названия указывают степень окисления (римская цифра в скобках).

Примеры:

Tl^+ – катион таллия (I), Cr^{2+} – катион хрома (II),
 Tl^{3+} – катион таллия (III), Cr^{3+} – катион хрома (III).

Т а б л и ц а 2.4. Одноатомные катионы и анионы элементов главных подгрупп

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H^+						H^-
Li^+	Be^{2+}	B	C	N^{3-}	O^{2-}	F^-
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si	P	S^{2-}	Cl^-
K^+	Ca^{2+}	Ga^{3+}	Ge	As	Se^{2-}	Br^-
Rb^+	Sr^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}	Sb	Te^{2-}	I^-
Cs^+	Ba^{2+}	$\text{Tl}^+, \text{Tl}^{3+}$	Pb^{2+}	Bi^{3+}		

Примечание: в прямоугольники включены те элементы, для которых одноатомные ионы не характерны ни в составе соединений, ни в растворе.

Если элемент имеет единственную степень окисления (отличную от нуля), то её можно не указывать.

Примеры:

Na^+ – катион натрия, Ba^{2+} – катион бария,
 Ca^{2+} – катион кальция, Al^{3+} – катион алюминия.

Название одноатомного аниона составляют из корня русского или латинского (см. выше) названия элемента и суффикса *-ид* с добавкой группового слова *-ион*.

Примеры:

H^- – гидрид-ион, S^{2-} – сульфид-ион,
 Cl^- – хлорид-ион, Se^{2-} – селенид-ион,
 O^{2-} – оксид-ион, N^{3-} – нитрид-ион.

Существуют *одноэлементные многоатомные катионы и анионы*. Особенности составления их названий понятны из приведенных примеров:

I_2^+ – катион диiodа (1+), I_3^- – триiodид (1-)–ион,
 Hg_2^{2+} – катион диртуту (2+), S_2^{2-} – дисульфид (2-)–ион.

Число атомов в ионе выражают приставками: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-.

Полиатомные многоэлементные ионы имеют как систематические, так и традиционные названия. Обратите внимание на различие номенклатурных правил для полиатомных катионов и анионов, которое иллюстрируют примеры.

Полиатомные катионы:

VO_2^+ – катион диоксованадия (V),

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – катион гексаакважелеза (III),

Полиатомные анионы:

MoO_3^{2-} – триоксомолибдат (IV)-ион,

RuO_4^- – тетраоксорутенат (VII)-ион.

Номенклатурные правила составления названий оксоанионов во многом повторяют те, которые предложены для кислот и солей. Достаточно подтвердить это утверждение примерами:

ZnO_2^{2-} – цинкат-ион,

CO_3^{2-} – карбонат-ион,

$\text{S}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ – сульфит-ион,

$\text{Cl}^{\text{I}}\text{O}^-$ – гипохлорит-ион,

$\text{Cl}^{\text{III}}\text{O}_2^-$ – хлорит-ион,

$\text{Cl}^{\text{V}}\text{O}_3^-$ – хлорат-ион,

$\text{Cl}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ – перхлорат-ион.

Значительному числу полиатомных ионов присвоены специальные названия, часть из которых приведена в табл. 2.5.

Т а б л и ц а 2.5. Специальные названия полиатомных катионов и анионов

Формула	Наименование	Формула	Наименование
NH_4^+	Катион аммония	CN^-	Цианид-ион
N_2H_5^+	Катион гидразиния (1+)	CN_2^{2-}	Цианамид-ион
$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	Катион гидразиния (2+)	HO_2^-	Гидропероксид-ион
VO_2^+	Катион ванадила	HS^-	Гидросульфид-ион
NO^+	Катион нитрозила	NO^-	Нитрозид-ион
NO_2^+	Катион нитроила	NH_2^-	Амид-ион
UO_2^+	Катион уранила	NH^{2-}	Имид-ион
PH_4^+	Катион фосфония	OCN^-	Цианат-ион
AsH_4^+	Катион арсония	NCS^-	Тиоцианат-ион
H_3O^+	Катион оксония (катион гидрония)	OH^-	Гидроксид-ион

Позднее будет рассмотрена номенклатура комплексных соединений. С номенклатурой органических соединений можно ознакомиться по рекомендуемой литературе (см.[7]).

Список рекомендуемой литературы

1. Азимов А. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 187 с.
2. Химия и периодическая таблица: Пер. с японск./Под ред. К.Сайто. М.: Мир, 1982. 320 с.

3. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 527 с.
4. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия. Ленингр.отд-ние, 1983. 96 с.
5. Основы номенклатуры неорганических веществ /Под ред. Б.Д.Степина. М.: Химия, 1983. 112 с.
6. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру: Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 223 с.
7. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.2. Органическая химия. Полутом 2. М.:ВИНИТИ, 1979. 896 с.
8. Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения. М.: Химия, 1994. 400 с.

Вопросы к главе 2

- 2.1. Сопоставьте варианты периодических таблиц, предложенных Д.И. Менделеевым и Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Определите номера групп в каждом варианте периодической таблицы, в которых размещены следующие элементы: Be, Mn, Zn, C, O, Ne. Проследите на примере элементов четвертого периода, в какой группе размещается каждый элемент в том и другом вариантах периодической таблицы. Можно ли предсказать, как изменится периодическая таблица в будущем?
- 2.2. Считают, что семь металлов стали известны человеку не менее пяти тысячелетий тому назад. Перечислите эти металлы. Какой элемент открывали, по меньшей мере, три раза на протяжении XVII и XVIII столетий? А.Л.Лавуазье (1743 – 1794) в книге «Элементарный курс химии» перечислил 31 химический элемент. Большинство из них являются металлами. Не могли бы вы назвать неметаллы, известные Лавуазье. Какой элемент назван именем России? Какому элементу после его открытия не оказалось места в периодической таблице и какой выход был найден? Существовала ли в прошлом реальная возможность осуществить превращение ртути в золото? Как можно получить золото из ртути в настоящее время? Предложите методики, обеспечивающие идентификацию вновь синтезируемых трансурановых элементов (короткоживущие изотопы), которые непосредственно базируются на периодических свойствах элементов.
- 2.3. Повторите формулировку закона кратных отношений. Соблюдается ли закон кратных отношений для соединений водорода и кислорода, если известно, что они имеют разный состав: H_2O , H_2O_2 ?
- 2.4. Приведите доказательства того, что электроны обладают свойствами как частицы, так и волны.
- 2.5. Как можно обнаружить – является ли вещество радиоактивным или нет? Что дало открытие радиоактивности для понимания природы атомов?
- 2.6. В чем состояла сущность эксперимента, с помощью которого Э.Резерфорд доказал, что атом содержит небольшое по размеру, очень плотное, положительно заряженное ядро?

- 2.7. Сопоставьте между собой элементарные частицы: нейтрон ${}^1_0n$, протон ${}^1_1p$, электрон e^- , позитрон e^+ . Как соотносятся их заряды и массы? Какова роль этих элементарных частиц в образовании атомов? Какие элементарные частицы входят в состав ядер атомов элементов?
- 2.8. Как по информации об элементе, содержащейся в периодической системе, определить атомный номер Z , массовое число A , число протонов и нейтронов в ядре?
- 2.9. Как составить символ изотопа, если известно число протонов и нейтронов в его ядре? Приведите примеры.
- 2.10. Объясните, почему массовые числа элементов, как правило, не являются целочисленными величинами (см. периодическую таблицу), в то время как массы ${}^1_1p$ и ${}^1_0n$, составляющих их ядра, близки к единице?
- 2.11. Что означают понятия «стабильный изотоп» и «радиоактивный изотоп»? Приведите примеры тех и других.
- 2.12. Можно ли утверждать, что радиоактивные и стабильные изотопы одного и того же элемента обладают одинаковыми химическими свойствами? Что представляет собой «метод меченых атомов»?
- 2.13. Что изменяется в составе атома, если он переходит в положительно или отрицательно заряженный ион? Могут ли ионы существовать в каждом из следующих веществ с учетом его физического состояния: а) твердая соль, б) соль в расплавленном состоянии, в) соль в водном растворе, г) пары соли? Подтвердите свой ответ примерами.
- 2.14. Правильно ли утверждение, что атомы водорода могут образовывать и положительно и отрицательно заряженные ионы?
- 2.15. Могут ли совпадать степень окисления элемента и заряд его иона? Если ион включает в себя несколько атомов разных элементов, то как можно вычислить заряд такого сложного иона? А если встречается такой ион, как Hg^{2+}_2 , то что можно сказать о степени окисления входящей в его состав ртути?
- 2.16. Могут ли вещества, состав которых выражается одинаковой эмпирической формулой, иметь разные молекулярные формулы? Ответ подтвердите примерами.
- 2.17. Выразите состав хлорида алюминия с помощью формульной единицы и эмпирической формулы.
- 2.18. Рассмотрите два органических соединения: бутен-1 и циклобутан. Составьте для каждого из них эмпирическую, молекулярную и структурные формулы. Возможно ли, что какие-либо из формул окажутся одинаковыми для обоих соединений? Можно ли утверждать, что указанные соединения образуют пару структурных изомеров?
- 2.19. Если «моль» является единицей количества вещества, то можно ли с помощью этой единицы выразить количество чистого твердого, жидкого или газообразного вещества, ионов в растворе, органических (или неорганических) радика-

лов, элементарных частиц, например электронов, протонов или нейтронов? Аргументируйте свой ответ по поводу каждого из названных видов веществ.

- 2.20. Какая связь существует между молем вещества и числом Авогадро? Если состав вещества выражен эмпирической формулой, или молекулярной формулой, или формульной единицей, то на какие вопросы можно ответить в каждом случае, опираясь на представления о числе Авогадро?
- 2.21. Если вычислили молярную массу твердой соли, а потом соль растворили, то как дальше использовать вычисленную величину?
- 2.22. Химическая номенклатура допускает использование разных названий для одного и того же вещества. Рассмотрите в качестве примера HCl . Дайте по два названия HCl в газообразном состоянии и в водном растворе. Какие типы названий при этом использованы?
- 2.23. Для химических элементов используются как русские, так и латинские названия. Приведите примеры соединений азота, в названиях которых использованы для одних – русское, а для других – латинское название этого элемента. Дополнительные примеры найдите самостоятельно.

Задачи для самостоятельного решения к главе 2

- 2.24. Проиллюстрируйте закон кратных отношений на примере оксидов азота, если по результатам химического анализа их проб установлены следующие массы элементов: а) 18,662 г N и 10,672 г O; б) 1,260 г N и 1,440 г O; в) 3,501 г N и 8,002 г O. Составьте эмпирические формулы соответствующих оксидов азота.
- 2.25. Определен состав различных оксидов углерода и железа. Массовые доли элементов в оксидах следующие: а) C – 42,9 %, O – 57,1 %; б) C – 27,3 %, O – 72,7 %; в) Fe – 69,9 %, O – 33,1 %; г) Fe – 75,2 %, O – 24,8 %. Определите атомные отношения элементов в оксидах. Рассмотрите их с позиций закона кратных отношений. Во всех ли рассмотренных соединениях выполняется закон кратных отношений?
- 2.26. Выпишите из периодической системы символ одного из элементов, относящихся к каждой из следующих групп: а) щелочные металлы, б) щелочно-земельные металлы, в) переходные металлы, г) лантаноиды, д) актиноиды, е) неметаллы, ж) металлоиды, з) галогены, и) халькогены, к) благородные газы.
- 2.27. Назовите элементы, руководствуясь их положением в периодической системе: а) элемент VIA группы и четвертого периода; б) галоген шестого периода; в) элемент 12-й группы (таблица IUPAC) четвертого периода; г) переходный металл 10-й группы третьего переходного ряда.
- 2.28. Определите элементы по их свойствам: а) жидкий металл (при 20 °C), б) жидкий неметалл (при 20 °C); в) элемент представлен в форме простого вещества,

которое является газом желто-зеленого цвета с резким запахом; з) один элемент IА группы, а другой – IIА группы, соединения их окрашивают пламя в красный цвет; д) щелочно-земельный металл, представленный в природе радиоактивными изотопами; е) мягкий ковкий металл, обладающий самым низким электрическим сопротивлением среди простых веществ ($1,59 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при 25 °С); ж) самый тугоплавкий металл ($T_{пл} = 3410$ °С).

- 2.29. Масса электрона составляет 1/1837 часть массы атома водорода. Исходя из этого отношения, вычислите массу протона.
- 2.30. Сколько протонов и нейтронов содержится в ядре $^{238}_{92}\text{U}$?
- 2.31. Каковы номер и символ элемента, в ядрах атомов которого содержится $82\frac{1}{p}$ и $125\frac{1}{n}$? Определите массовое число и число электронов в нейтральном атоме этого элемента.
- 2.32. Напишите символы изотопов водорода – протия, дейтерия и трития. Сколько протонов и нейтронов содержится в ядре каждого из этих изотопов?
- 2.33. Вычислите атомную массу калия, если известно, что в природе он представлен следующими изотопами: $^{39}_{19}\text{K}$ – 93,26 %, $^{40}_{19}\text{K}$ (радиоактивный) – 0,01 %, $^{41}_{19}\text{K}$ – 6,73 %. Сравните вычисленную величину с относительной атомной массой калия, указанной в периодической таблице. Возможна некоторая ошибка в вычислении за счет округления атомных масс изотопов.
- 2.34. Литий представлен в природе двумя изотопами – ^6_3Li и ^7_3Li , атомные массы изотопов составляют 6,015 и 7,016 а.е.м. соответственно. Вычислите распространенность в природе каждого изотоба лития.
- 2.35. В водном растворе ZnCl_2 диссоциирует на ионы Zn^{2+} и Cl^- . Сколько протонов $\frac{1}{p}$, нейтронов $\frac{1}{n}$ и электронов e^- содержится в составе иона каждого из этих элементов?
- 2.36. В составе частицы содержится $13\frac{1}{p}$, $14\frac{1}{n}$ и $10 e^-$. Определите вид частицы и напишите ее символ.
- 2.37. Определите степени окисления азота в следующих соединениях: а) NH_3 , б) NH_4^+ , в) N_2H_5^+ , г) NH_2OH , д) N_2 , е) NO , ж) NO_2^- , з) N_2O_4 , и) NO_3^- .
- 2.38. Приготовлено два хлорида фосфора разного состава. Массовая доля фосфора в них – 22,55 и 14,87 %, соответственно. Вычислите степень окисления фосфора в каждом из этих соединений.
- 2.39. Какое число атомов содержится в $1,000 \text{ г NO}_2$?

- 2.40. В систему введено $2,008 \cdot 10^{23}$ электронов. Какому количеству молей соответствует такое число электронов?
- 2.41. В 1 л раствора содержится 41,02 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Если рассматривать отдельно $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Ca^{2+} и NO_3^- , то какое количество каждого из этих веществ в молях содержится в данном растворе?
- 2.42. Для приготовления двух растворов использовано в одном случае 14,207 г Na_2SO_4 , а в другом – 16,009 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Сколько молей сульфата натрия содержится в каждом растворе?
- 2.43. Напишите формулы солей, в состав каждой из которых входят катионы NH_4^+ и один из следующих видов анионов: ClO_4^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} . Назовите эти соли.
- 2.44. Приведены химические формулы следующих соединений: H_2O_2 , Na_2O_2 , Cr_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , TiO_2 . Назовите эти соединения. Какие из приведенных химических формул можно отнести к молекулярным формулам, а какие – к формульным единицам? Для каких из этих соединений можно составить эмпирические формулы, не совпадающие с их молекулярными формулами?
- 2.45. Напишите формулы соединений по их названиям: сульфид калия, сульфит натрия, сульфат натрия, гидросульфат кальция, гидроксосульфат никеля (II), декагидрат сульфата натрия, пероксодисульфат калия.

Химические реакции. Реакции в водных растворах

3.1. Уравнения химических реакций

Химические реакции – основная проблема, которую изучает химия.

При химических реакциях происходит изменение состава реагирующих веществ. Одно вещество или более превращаются в другие вещества, которых может быть также одно или несколько. Изменения, происходящие при химической реакции, выражают в форме **уравнения химической реакции (химического уравнения)**. Вещества в уравнении химической реакции записывают химическими символами. Каждое вещество представляют молекулярной формулой или формульной единицей. Слева в уравнении указывают формулы **исходных веществ (реагентов)**, справа – **продуктов реакции (продуктов)**. Символы нескольких реагентов, так же как и символы нескольких продуктов, разделяют в уравнении знаками +. Между реагентами и продуктами записывают знак $\rightarrow$, он указывает направление химической реакции слева направо согласно уравнению. Вместо него могут быть другие знаки: $\rightleftharpoons$ – выражает состояние равновесия, $=$ – подтверждает, что уравнение сбалансировано. Более глубокий смысл знака $\rightleftharpoons$ будет раскрыт позднее. В уравнениях химических реакций часто используют и другие символы. Например, указывают физические состояния веществ, условия, при которых протекает реакция, выделение или поглощение в ходе реакции энергии. Для указания **физического состояния вещества** после его химической формулы записывают символ в круглых скобках: (г) – газ, (ж) – жидкость, (к) – твердое вещество (кристаллическое), (р) – вещество, растворенное в воде (гидратированное состояние). Приведем пример уравнения химической реакции:



Данное уравнение показывает, в каком соотношении реагенты $C_{(к)}$ и $O_{2(г)}$ взаимодействуют между собой с образованием продукта реакции – $CO_{(г)}$.

Соотношения между реагентами и продуктами реакции в уравнении выражаются **стехиометрическими коэффициентами**, численные значения которых записывают перед формулами веществ. Практически неудобно работать с такими малыми количествами веществ, как молекулы. Поэтому химические формулы обычно относят к молям веществ, что допускает использование в уравнениях химических реакций нецело-

численных стехиометрических коэффициентов. Отметим также, что стехиометрические коэффициенты, равные единице, в уравнениях не указывают.

В химических превращениях выполняются законы *сохранения атомов и зарядов*. Это означает, что должен соблюдаться баланс по числу атомов химических элементов (атомы не исчезают и не возникают вновь) и баланс зарядов. Эти законы лежат в основе операций составления сбалансированных химических уравнений. Баланс достигается за счет правильного подбора стехиометрических коэффициентов.

Существуют разные способы достижения баланса по числу атомов и зарядов слева и справа в уравнениях. Но есть положения, которые представляются достаточно общими. Они следующие:

1. Вначале целесообразно составить несбалансированное химическое уравнение, в котором необходимо правильно записать химические формулы веществ – реагентов и продуктов.

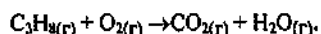
2. При составлении сбалансированного уравнения нельзя изменять химические формулы веществ.

3. Составление сбалансированного уравнения лучше начать с наиболее сложных по составу соединений.

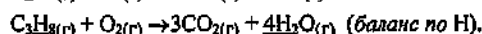
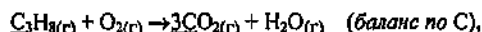
4. Если химическая реакция протекает в водном растворе, то в последнюю очередь обеспечивают баланс по числу атомов водорода и кислорода, поскольку они могут иметь различные состояния в растворе: $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, $\text{H}^+_{(р)}$, $\text{OH}^-_{(р)}$.

Пример 3.1. Составим сбалансированное уравнение реакции окисления пропана $\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$ кислородом $\text{O}_{2(g)}$. Продуктами реакции являются $\text{CO}_{2(g)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$.

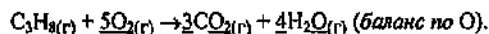
Решение. Составим несбалансированное уравнение реакции:



Составление сбалансированного уравнения начнем с наиболее сложного по составу реагента – C_3H_8 .



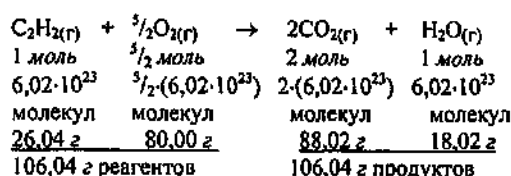
В последнюю очередь обеспечиваем баланс по числу атомов O. Определяем их число в правой части уравнения и записываем соответствующий стехиометрический коэффициент перед формулой O_2 в левой части уравнения: вновь идем от более сложных соединений к простым.



Уравнение сбалансировано, что можно утверждать, убедившись в равенстве числа атомов каждого вида в левой и правой частях уравнения.

Если уравнение химической реакции сбалансировано, то из него можно получить разнообразную полезную информацию (см. следующую страницу). Некоторые виды информации указаны применительно к реакции окисления ацетилена. Предполагается, что ацетилен взят для реакции в количестве 1 моль.

Приведенный пример показывает, что сбалансированное уравнение химической реакции позволяет проводить расчеты для определения количеств веществ, участвующих в реакции.

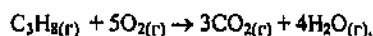


3.2. Стехиометрия и количественные расчеты

Стехиометрия изучает соотношение количества веществ (молей), их масс, объемов, а также энергии в химических реакциях. Говорят, что если реагенты взяты в стехиометрическом соотношении, то они могут вступать во взаимодействие без остатка. Стехиометрические коэффициенты в сбалансированном уравнении химической реакции показывают, в каком соотношении взаимодействуют реагенты и образуются продукты. Поскольку соотношение между количеством вещества ν_B и его массой m_B известно ($m_B = M_B \cdot \nu_B$, M_B – молекулярная масса), при выполнении расчетов всегда можно перейти от массы вещества, выраженной в граммах, к его количеству, выраженному в молях, и обратно. На этих положениях строятся количественные расчеты, позволяющие определить массы веществ, участвующих в реакции.

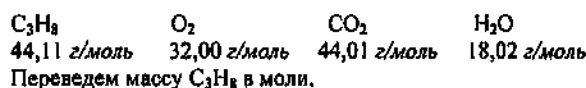
Рассмотрим пример расчета количеств веществ при стехиометрическом соотношении реагентов в химической реакции.

Пример 3.2. Рассмотрим реакцию горения пропана:



Масса C_3H_8 составляет 14,7 г. Вычислим массу необходимого для реакции O_2 и массы полученных после реакции CO_2 и H_2O .

Решение. Вычислим молярные массы веществ, участвующих в реакции. Запишем результаты расчетов:



$$\nu_{C_3H_8} = \frac{14,7 \text{ г}}{44,11 \text{ г/моль } C_3H_8} = 0,33 \text{ моль } C_3H_8.$$

Стехиометрические коэффициенты уравнения реакции показывают соотношение молей реагентов и продуктов реакции. Это соотношение позволяет вычислить массы всех других веществ, участвующих в реакции, если известна масса хотя бы одного из этих веществ. В данном случае известна масса C_3H_8 .

Вычислим массу O_2 . Для этого составим уравнение баланса:

$$\frac{14,7 \text{ г } C_3H_8}{44,11 \text{ г } C_3H_8 / 1 \text{ моль } C_3H_8} = \frac{m_{O_2}}{32,00 \text{ г } O_2 / 5 \text{ моль } O_2} \cdot \frac{1 \text{ моль } C_3H_8}{5 \text{ моль } O_2}.$$

После сокращения единиц измерения запишем:

$$m_{O_2} = \frac{14,7 \cdot 5 \cdot 32,00 \text{ г } O_2}{44,11} = 53,32 \text{ г } O_2.$$

Определим массы продуктов реакции.

Фактор пересчета для CO_2 : 1 моль C_3H_8 / 3 моль CO_2 .

Уравнение баланса:

$$\frac{14,7 \text{ г } \text{C}_3\text{H}_8}{44,1 \text{ г } \text{C}_3\text{H}_8 / 1 \text{ моль } \text{C}_3\text{H}_8} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{44,01 \text{ г } \text{CO}_2 / 1 \text{ моль } \text{CO}_2} \cdot \frac{1 \text{ моль } \text{C}_3\text{H}_8}{3 \text{ моль } \text{CO}_2}$$
$$m_{\text{CO}_2} = \frac{14,7 \cdot 3 \cdot 44,01 \text{ г } \text{CO}_2}{44,11} = 44,00 \text{ г } \text{CO}_2.$$

Фактор пересчета для H_2O : 1 моль C_3H_8 / 4 моль H_2O .

Уравнение баланса:

$$\frac{14,7 \text{ г } \text{C}_3\text{H}_8}{44,11 \text{ г } \text{C}_3\text{H}_8 / 1 \text{ моль } \text{C}_3\text{H}_8} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{18,02 \text{ г } \text{H}_2\text{O} / 1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ моль } \text{C}_3\text{H}_8}{4 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}}$$
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,7 \cdot 4 \cdot 18,02 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}{44,11} = 24,00 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Проверим правильность расчетов, т.е. баланс по массе между реагентами и продуктами.

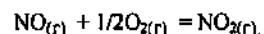
$$m_{\text{C}_3\text{H}_8} + m_{\text{O}_2} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$14,70 \text{ г} + 53,32 \text{ г} = 44,00 \text{ г} + 24,02 \text{ г}; \quad 68,02 \text{ г} = 68,02 \text{ г}.$$

Баланс выполняется. Следовательно, расчеты выполнены правильно.

Рассмотрим пример расчета количеств взаимодействующих веществ при *стехиометрическом соотношении реагентов*. Допустим, что количества одного из реагентов недостаточно для взаимодействия с другим реагентом или несколькими реагентами. *Реагент, количество которого меньше требуемого по стехиометрии, становится лимитирующим реагентом*. Именно его количество позволяет вычислить массу продуктов реакции.

Пример 3.3. Рассмотрим химическую реакцию между NO и O_2 :



Массы реагентов: 60,02 г NO и 24,00 г O_2 . Вычислим массу NO, необходимого для взаимодействия с O_2 , и массу продукта NO_2 .

Решение. Прежде всего нужно проверить выполняется ли стехиометрическое соотношение между реагентами.

Согласно уравнению реакции стехиометрическое соотношение между реагентами составляет 1 моль NO : 0,5 моль O_2 . Вычислим фактическое соотношение между реагентами.

$$n_{\text{NO}} = \frac{60,02 \text{ г NO}}{30,01 \text{ г NO} / \text{моль NO}} = 2,00 \text{ моль NO}.$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{24,00 \text{ г } \text{O}_2}{32,00 \text{ г } \text{O}_2 / \text{моль } \text{O}_2} = 0,75 \text{ моль } \text{O}_2.$$

Фактическое соотношение составляет 1 моль NO : 0,38 моль O_2 . Следовательно, O_2 является лимитирующим реагентом (его количество меньше требуемого по стехиометрии). Все последующие расчеты необходимо проводить используя факторы пересчета относительно O_2 .

Вычислим молярные массы веществ, участвующих в реакции. Результаты вычислений:

NO	O_2	NO_2
30,01 г NO / моль NO	32,00 г O_2 / моль O_2	46,01 г NO_2 / моль NO_2

Вычислим массу NO, способного вступать во взаимодействие с заданным количеством O_2 .

Фактор пересчета: $\frac{0,5 \text{ моль } O_2}{1,0 \text{ моль } NO}$.

Уравнение баланса:

$$\frac{24,00 \text{ г } O_2}{32,00 \text{ г } O_2 / 1 \text{ моль } O_2} = \frac{m_{NO}}{30,01 \text{ г } NO / 1 \text{ моль } NO} \cdot \frac{0,5 \text{ моль } O_2}{1,0 \text{ моль } NO}$$

$$m_{NO} = \frac{24,00 \cdot 1,0 \cdot 30,01 \text{ г } NO}{32,00 \cdot 0,5} = 45,02 \text{ г } NO.$$

Вычислим массу продукта – NO_2 .

Фактор пересчета: $\frac{0,5 \text{ моль } O_2}{1,0 \text{ моль } NO_2}$.

Уравнение баланса:

$$\frac{24,00 \text{ г } O_2}{32,00 \text{ г } O_2 / 1 \text{ моль } O_2} = \frac{m_{NO_2}}{30,01 \text{ г } NO_2 / 1 \text{ моль } NO_2} \cdot \frac{0,5 \text{ моль } O_2}{1,0 \text{ моль } NO_2}$$

$$m_{NO_2} = \frac{24,00 \cdot 1,0 \cdot 46,01 \text{ г } NO_2}{32,00 \cdot 0,5} = 69,02 \text{ г } NO_2.$$

Сумма масс реагентов равна $45,02 \text{ г} + 24,00 \text{ г} = 69,02 \text{ г}$.

Масса продукта реакции также равна $69,02 \text{ г}$. Баланс масс достигнут.

При проведении расчетов в примерах 3.2 и 3.3 предполагали, что заданные реакции идут до конца. И в том случае, когда реакция лимитируется одним реагентом, исходили из его полного превращения в продукты реакции. По существу было проведено вычисление *теоретического выхода продукта* (продуктов). Он равен максимальному количеству продукта, которое может быть получено из заданного количества реагентов. *Фактический выход продукта* может быть ниже теоретического по ряду причин (потери, побочные реакции, наступление равновесия реакции). Иногда реакцию не доводят до конца по экономическим соображениям. *Фактический выход продукта часто выражают в процентах к теоретическому, т.е. определяют процентный выход реакции.*

Пример 3.4. Рассмотрим химическую реакцию между $H_{2(g)}$ и $S_{(к)}$, которая происходит в закрытом сосуде.



Массы исходных реагентов и продукта реакции: $0,51 \text{ г } H_2$, $8,02 \text{ г } S$ и $0,02 \text{ г } H_2S$. Определим процентный выход реакции.

Решение. Вычислим молярные массы веществ. Результаты расчетов:

H_2	S	H_2S
$2,02 \text{ г } H_2 / 1 \text{ моль } H_2$	$32,07 \text{ г } S / 1 \text{ моль } S$	$34,09 \text{ г } H_2S / 1 \text{ моль } H_2S$

Проверим стехиометрическое соотношение реагентов:

$$m_{H_2} = \frac{0,51 \text{ г } H_2}{2,02 \text{ г } H_2 / 1 \text{ моль } H_2} = 0,25 \text{ моль } H_2.$$

$$m_S = \frac{8,02 \text{ г S}}{32,07 \text{ г S / 1 моль S}} = 0,25 \text{ моль S}.$$

Согласно уравнению реакции стехиометрическое соотношение составляет: 1 моль H_2 : 1 моль S, что соответствует фактическому соотношению реагентов. В этих условиях теоретический выход H_2S может быть вычислен с использованием массы любого из двух реагентов. Примем за основу массу серы: 8,02 г S (больше масса – меньше ошибка в вычислениях).

$$\text{Фактор пересчета: } \frac{1 \text{ моль S}}{1 \text{ моль H}_2\text{S}}.$$

Уравнение баланса:

$$\frac{8,02 \text{ г S}}{32,07 \text{ г S / 1 моль S}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{S}}}{34,09 \text{ г H}_2\text{S / 1 моль H}_2\text{S}} \cdot \frac{1 \text{ моль S}}{1 \text{ моль H}_2\text{S}}.$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{8,02 \cdot 1 \cdot 34,09 \text{ г H}_2\text{S}}{32,07 \cdot 1} = 8,53 \text{ г H}_2\text{S}.$$

Вычислим процентный выход реакции.

$$\frac{\text{Фактический выход}}{\text{Теоретический выход}} \cdot 100 = \frac{0,02 \text{ г H}_2\text{S}}{8,53 \text{ г H}_2\text{S}} \cdot 100 = 0,23 \%.$$

Вывод: процентный выход данной реакции очень низкий.

Законы стехиометрии позволяют вычислять *состав бинарных (двойных) смесей соединений, имеющих общий ион*. Представим эксперимент, с помощью которого можно проверить это положение.

Допустим, что выбрана смесь SrSO_4 и BaSO_4 . Её получили осаждением солей из раствора, содержащего ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} в неизвестном соотношении. Их осаждение провели с помощью ионов SO_4^{2-} (в форме H_2SO_4), которые взяты в количестве, достаточном для полного осаждения SrSO_4 и BaSO_4 . Определив количество ионов SO_4^{2-} , оставшихся в растворе после осаждения сульфатов стронция и бария, по разности вычислили количество этих ионов, перешедших в осадок. Осадок смеси SrSO_4 и BaSO_4 отфильтровали, промыли на фильтре водой, высушили и взвесили. Итак, известны: масса смеси SrSO_4 и BaSO_4 , количество ионов SO_4^{2-} , перешедших в смесь сульфатов бария и стронция. Этих данных достаточно для вычисления состава смеси. Методику расчета рассмотрим на конкретном примере.

Пример 3.5. Общая масса SrSO_4 и BaSO_4 составляет 213,5 г, масса ионов SO_4^{2-} , перешедших в осадок, равна 96,09 г. Необходимо вычислить состав смеси солей.

Решение. Составим первое уравнение баланса, выражающее массу смеси как сумму масс отдельных солей.

$$m(\text{SrSO}_4) + m(\text{BaSO}_4) = 213,5 \text{ г}.$$

Упростим обозначения и получим
 $x + y = 213 \text{ г}.$

Примем во внимание факторы пересчета (заряд можно опустить), которые выражаются отношениями

$$\frac{1 \text{ моль SO}_4}{1 \text{ моль SrSO}_4} \quad \text{и} \quad \frac{1 \text{ моль SO}_4}{1 \text{ моль BaSO}_4}.$$

Составим второе уравнение баланса, выразив количества веществ в молях:

$$n_{\text{SO}_4} = n_{\text{SO}_4(\text{SrSO}_4)} + n_{\text{SO}_4(\text{BaSO}_4)}$$

Значения молярных масс:

$$\begin{array}{ccc} \text{SrSO}_4 & \text{BaSO}_4 & \text{SO}_4 \\ 183,7 \text{ г SrSO}_4 / 1 \text{ моль SrSO}_4 & 233,4 \text{ г BaSO}_4 / 1 \text{ моль BaSO}_4 & 96,1 \text{ г SO}_4 / 1 \text{ моль SO}_4 \end{array}$$

Отсюда

$$n_{\text{SO}_4} = \frac{96,09 \text{ г SO}_4}{96,1 \text{ г SO}_4 / 1 \text{ моль SO}_4} = 1,00 \text{ моль SO}_4,$$

$$n_{\text{SO}_4(\text{SrSO}_4)} = x \text{ г SrSO}_4 \cdot \frac{1 \text{ моль SrSO}_4}{183,7 \text{ г SrSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ моль SO}_4}{1 \text{ моль SrSO}_4} = \frac{x}{183,7} \text{ моль SO}_4(\text{SrSO}_4),$$

$$n_{\text{SO}_4(\text{BaSO}_4)} = y \text{ г BaSO}_4 \cdot \frac{1 \text{ моль BaSO}_4}{233,4 \text{ г BaSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ моль SO}_4}{1 \text{ моль BaSO}_4} = \frac{y}{233,4} \text{ моль SO}_4(\text{BaSO}_4).$$

Полученные выражения подставим во второе уравнение баланса:

$$1,00 \text{ моль SO}_4 = \frac{x}{183,7} \text{ моль SO}_4(\text{SrSO}_4) + \frac{y}{233,4} \text{ моль SO}_4(\text{BaSO}_4).$$

Из первого уравнения баланса выразим

$$y = 213,5 - x,$$

что позволяет получить уравнение с одним неизвестным:

$$\frac{x}{183,7} + \frac{213,5 - x}{233,4} = 1,00.$$

Решаем уравнение относительно x .

$$x = 73,5 \text{ г SrSO}_4.$$

$$\text{Массовая доля SrSO}_4 \text{ в смеси, выраженная в процентах: } \frac{73,5 \text{ г}}{213,5 \text{ г}} \cdot 100 = 34 \%.$$

$$y = 213,5 \text{ г} - 73,5 \text{ г} = 140,0 \text{ г BaSO}_4.$$

$$\text{Процентное содержание BaSO}_4 \text{ в смеси: } \frac{140,0 \text{ г}}{213,5 \text{ г}} \cdot 100 = 66 \%.$$

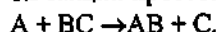
$$\text{Ответ. Состав смеси: SrSO}_4 - 34 \%, \text{ BaSO}_4 - 66 \%.$$

Стехиометрия химических реакций, возможность представления количеств веществ в молях и массы в граммах и использование простого способа пересчета между этими величинами позволяют решать некоторые типы практических задач (см. примеры (3.2) – (3.5). Однако круг задач, решаемых на основе стехиометрии, значительно шире, что будет показано в последующих разделах книги.

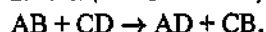
3.3. Типы химических реакций

Имеется множество типов химических реакций. В основу их классификации могут быть положены разные принципы. На данном этапе изучения химии ограничимся рассмотрением следующих основных типов неорганических реакций:

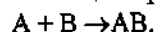
1. Реакции простого замещения



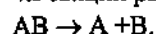
2. Реакции обменного, или двойного, замещения



3. Реакции присоединения (синтеза)

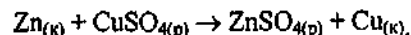


4. Реакции разложения

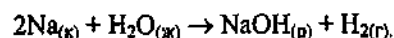


Несмотря на то, что приведенные схемы реакций излишне формализованы, соответствующими им названиями типов реакций продолжают пользоваться в химической литературе.

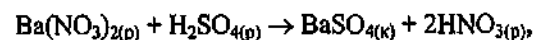
Примером *реакции простого замещения* может быть вытеснение активным металлом менее активного металла из его соединения:



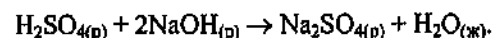
Другой пример:



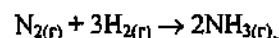
Реакции *обменного*, или *двойного*, *замещения* происходят при осаждении мало-растворимых соединений:



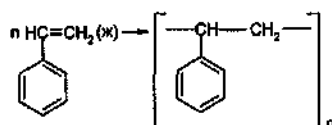
при нейтрализации кислоты щелочью:



Реакции присоединения, или *реакции синтеза*, широко используются в промышленности при получении химических продуктов, например при синтезе аммиака:

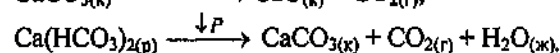
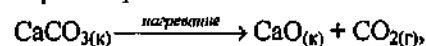


при получении полистирола полимеризацией стирола (фенилэтена):



Реакции разложения используются в промышленности и протекают в природных условиях.

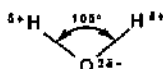
Примеры:



Даже те немногочисленные примеры, которые приведены здесь, показывают возможность прохождения реакций в газовой среде, в твердом состоянии и в растворах. Среда, в которой протекает реакция, может оказывать влияние на состояние реагентов и продуктов реакции, могут происходить дополнительные взаимодействия. Если реакции протекают в водных растворах, то на их результаты существенно влияет взаимодействие веществ – участников реакции – с молекулами H_2O . Более того, сам процесс растворения нередко приводит к изменениям состава веществ. Поэтому реакции в водных растворах требуют особого рассмотрения.

3.4. Природа водных растворов

Вода является одним из наиболее общих растворителей на Земле. Вода широко представлена в природе и многие вещества неизбежно входят в контакт с ней. Растворяющая способность воды определяется её природой. Молекула воды имеет угловое строение:

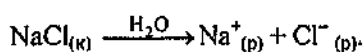


Химическая связь О–Н ковалентная, но общая электронная пара оттянута к атому О. Поэтому на каждом атоме Н появляется некоторый положительный заряд (δ^+), а на атоме О – некоторый отрицательный заряд (δ^-). В пространстве положительные заряды сосредотачиваются с одной стороны молекулы H_2O , а отрицательные – с другой, что создает *полярность* молекулы воды в целом. Именно полярность молекул придает воде как растворителю особые свойства. Чистая вода имеет очень низкую концентрацию ионов (H^+ и OH^-) и почти не проводит электрический ток (см. раздел 3.12).

Вещества, растворяемые в воде, обычно подразделяются на *электролиты* и *неэлектролиты*.

Электролиты – это вещества, которые при растворении в воде распадаются на составляющие их ионы.

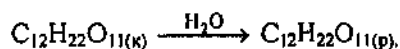
Пример:



Водные растворы электролитов проводят электрический ток.

Для *неэлектролитов* характерны достаточно прочные ковалентные связи между атомами в их молекулах и более слабые связи между молекулами. В водных растворах они распадаются на отдельные молекулы.

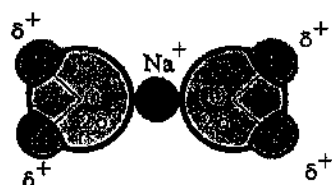
Пример:



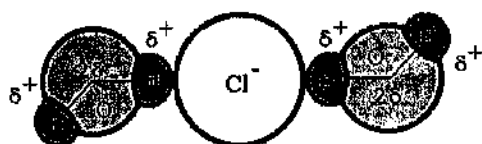
Поскольку в растворах неэлектролитов нет носителей электрических зарядов, то они не проводят электрический ток.

При растворении электролита в воде полярные молекулы воды притягиваются отрицательно заряженными «краями» к катиону, а положительно заряженными – к

аниону. Этот процесс называется *гидратацией ионов*. Его можно представить следующими схемами:



гидратация катиона



гидратация аниона

Число молекул H_2O , участвующих в гидратации одного иона, может быть разным в зависимости от свойств этого иона. Более того, устанавливается *подвижное равновесие*, когда одни молекулы воды могут покидать гидратную оболочку иона, а другие – включаться в его гидратную оболочку.

Поэтому среднее число молекул H_2O в гидратной оболочке иона часто оказывается нецелочисленным.

Растворимость ионных веществ в воде. Их растворимость весьма различна. Например, такие соли, как $NaCl$, K_2SO_4 , $Zn(NO_3)_2$, достаточно хорошо растворимы, а $AgCl$, $BaSO_4$, $SrCO_3$ и некоторые другие – малорастворимы в воде. Обычно, чем сильнее взаимодействие между ионами в кристаллическом веществе, нередко связанное с поляризуемостью ионов, и слабее взаимодействие между ионами и молекулами H_2O в растворе, тем меньше растворимость вещества, и наоборот.

Некоторые типичные примеры хорошо растворимых и слаборастворимых неорганических соединений приведены в табл. 3.1*. Подразделение соединений на раство-

Т а б л и ц а 3.1. Типичные примеры сочетаний катионов и анионов, приводящих к образованию хорошо растворимых и слаборастворимых соединений

Вид катионов или анионов	Соединения	
	хорошо растворимые	слаборастворимые
Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Со многими анионами	$NaZn(UO_2)(CH_3COO)_9 \cdot H_2O$, NH_4ClO_4 , $K_3[Co(NO_2)_6]$, $K[B(C_6H_5)_4]$, $KClO_4$, LiF , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2
F^-	С ионами Na^+ , K^+ , NH_4^+	С ионами $Cu(+1)$, $Hg(+1)$ $Pb(+2)$
Cl^- , Br^- , I^-	С ионами многих металлов	$CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4
SO_4^{2-}	С ионами многих металлов	С ионами многих металлов
CO_3^{2-}	С ионами Na^+ , K^+ , NH_4^+	С ионами многих металлов
PO_4^{3-}	С ионами Na^+ , K^+ , NH_4^+	С ионами многих металлов
S^{2-}	С ионами Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	С ионами многих металлов
NO_3^-	С большинством катионов	Как правило, отсутствуют
OH^-	С ионами щелочных металлов, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$	С ионами многих металлов

* Таблица растворимости неорганических соединений в обобщенной форме приведена в приложении 16.

римые и нерастворимые проведено достаточно условно. Так, к нерастворимым отнесены вещества, растворимость которых ниже 0,1 г/100 г H₂O. Приведенная в таблице классификация некоторых сочетаний катионов и анионов позволяет предсказать возможность осаждения веществ при их образовании в водных растворах.

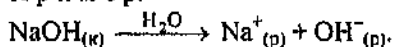
Растворимость неэлектролитов в воде. При растворении в воде неэлектролитов происходит взаимодействие их молекул с молекулами воды. Растворимости способствуют полярность молекул растворимого вещества, образование водородных связей (см. раздел 8.6) между молекулами неэлектролита и воды.

Так, этиловый спирт, C₂H₅OH, имеет полярные группы O—H, подобные аналогичным группам воды. Взаимодействие между группами O—H этилового спирта и воды обеспечивает хорошую растворимость спирта в воде или воды в спирте. Однако молекулы бензола, C₆H₆, отличаются от молекул воды как по составу, так и по структуре. В молекуле бензола нет групп O—H, его молекула неполярна. Бензол почти не растворим в воде.

Теория растворов в целом сложна, но часто справедливо эмпирическое правило *«подобное растворяется в подобном»*. Иными словами: близость свойств растворимого вещества и растворителя способствует растворимости.

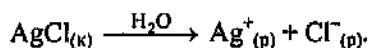
Сильные электролиты. Многие ионные вещества являются сильными электролитами. Это означает, что *они существуют в водных растворах преимущественно в виде ионов*.

Пример:



NaOH — сильный электролит или, более конкретно, сильное основание. Гидроксид натрия хорошо растворяется в воде и практически полностью диссоциирует на ионы.

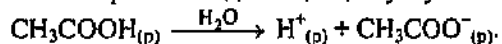
Другой пример:



AgCl — малорастворимая соль, но её растворенная часть полностью распадается на ионы. Поэтому хлорид серебра называют *малорастворимым сильным электролитом*.

Слабые электролиты — это вещества, у которых степень диссоциации в 0,1 М растворах меньше 3%, где степень диссоциации выражает отношение числа распавшихся частиц к общему числу частиц растворенного вещества.

Типичным примером слабого электролита является уксусная кислота, CH₃COOH. Уравнение диссоциации уксусной кислоты составляют в обычной форме:



Однако следует иметь в виду, что только около 1 % молекул растворенной уксусной кислоты подвергается диссоциации. Поэтому уксусную кислоту называют *слабой кислотой*.

К *слабым основаниям* можно отнести аммиак в водном растворе. Уравнение его диссоциации составим позднее (см. раздел 3.7).

Химические реакции в водных растворах подразделяются на следующие группы: *реакции осаждения, кислотно-основные реакции, реакции окисления-восстановления*. Но прежде чем перейти к более подробному знакомству с реакциями каждой группы, рассмотрим некоторые аспекты количественных расчетов для реакций в растворах.

3.5. Количественные расчеты для реакций в растворах

Для выполнения расчетов, основанных на стехиометрии реакций в растворах, необходимо знать количественный состав растворов. В отличие от стехиометрических соединений растворы имеют переменный состав. Состав растворов задается **концентрациями** растворенных веществ.

Концентрация вещества в растворе выражает его содержание в единице объема или массы раствора или растворителя.

Существуют разные способы выражения концентрации, наиболее важные из них: **молярная (молярность), массовая доля, молярная доля, моляльная (моляльность).**

Молярная концентрация, или молярность (M), равна отношению количества растворенного вещества в молях к объему раствора в литрах (моль/л). Для вычисления молярной концентрации вещества B в растворе используют формулу

$$M = \frac{n_B}{V_{p-p}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-p}},$$

где n_B – количество вещества B , моль; V_{p-p} – объем раствора, л; m_B – масса вещества B , г; M_B – молярная масса вещества B , г/моль.

Примеры обозначения молярности:

1,0 M NaCl – одномолярный раствор NaCl,

0,10 M H₂SO₄ – децимолярный раствор H₂SO₄,

0,02 M NaOH – двусантимольный раствор NaOH.

Пример 3.6. Определим молярность раствора H₂SO₄, если известно, что 9,81 г H₂SO₄ содержится в 200 мл раствора.

Решение. Молярная масса H₂SO₄ равна 98,09 г H₂SO₄ / 1 моль H₂SO₄. Вычисление молярности проведем по следующему уравнению:

$$\text{Молярность (M)} = \frac{9,81 \text{ г H}_2\text{SO}_4}{98,09 \text{ г H}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ моль H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1000 \text{ мл}}{200 \text{ мл} \times 1 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль / л} = 0,5 M.$$

Ответ: раствор 0,5 M H₂SO₄.

Пример 3.7. Определим массу меди, содержащейся в 10 мл 0,1 M CuSO₄.

Решение. Согласно формульной единице (CuSO₄) запишем

$$\text{фактор пересчета: } \frac{1 \text{ моль Cu}}{1 \text{ моль CuSO}_4}.$$

Молярная масса Cu равна 63,55 г Cu / 1 моль Cu.

Составим уравнение для расчета и проведем вычисление.

$$m_{\text{Cu}} = \frac{0,1 \text{ моль CuSO}_4}{1 \text{ л}} \cdot 10 \text{ мл} \cdot \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}} \cdot \frac{1 \text{ моль Cu}}{1 \text{ моль CuSO}_4} \cdot \frac{63,55 \text{ г Cu}}{1 \text{ моль Cu}} = 0,064 \text{ г Cu}.$$

Обратите внимание на сокращение единиц физических величин.

Ответ: в растворе содержится 0,064 г Cu.

Рассмотрим другие способы выражения концентрации веществ в растворах.

Массовая доля равна отношению массы растворенного вещества к массе раствора. Её выражают в долях единицы или процентах (**массовые проценты**). Формулы для вычисления (на примере вещества В):

$$\text{Массовая доля} = w_B = \frac{m_B}{m_{\text{р-р}}},$$

$$\text{Массовые проценты} = w_B = \frac{m_B}{m_{\text{р-р}}} \cdot 100,$$

где m_B – масса вещества В, г; $m_{\text{р-р}}$ – масса раствора, г.

Поскольку

$$m_{\text{р-р}} = \rho_{\text{р-р}} \cdot V_{\text{р-р}},$$

где $\rho_{\text{р-р}}$ – плотность раствора, г/см³; $V_{\text{р-р}}$ – объем раствора, см³; то массовую долю (массовый процент) можно вычислить, используя формулу

$$w_B = \frac{m_B}{\rho_{\text{р-р}} \cdot V_{\text{р-р}}}.$$

Молярная доля равна отношению количества растворенного вещества в молях к суммарному количеству всех веществ в молях, входящих в состав раствора, включая растворитель. Формула для вычисления (на примере вещества В):

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i}.$$

Если $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05$, то это означает, что содержание H_2SO_4 в растворе равно пяти молярным процентам.

Моляльная концентрация, или **моляльность** (M_n), равна отношению количества растворенного вещества в молях к массе растворителя в килограммах. Единица измерения M_n – моль/кг. Формула для вычисления (на примере вещества В):

$$M_n = \frac{n_B}{m_{\text{р-ль}}},$$

где n_B – количество вещества В, моль; $m_{\text{р-ль}}$ – масса растворителя, кг.

При решении практических задач проводят не только вычисление концентраций растворенных веществ, но и пересчет их значений, если концентрация выражена одним способом, а её нужно выразить другим.

Пример 3.8. Имеем водный раствор: 1,65 М NaCl. Проведем перерасчет этой концентрации в массовую долю, молярную долю и моляльность. Плотность раствора $\rho_{\text{р-р}} = 1,063$ г/см³.

Решение. Вычислим массовую долю NaCl в растворе. Все величины, характеризующие объем или массу раствора, обозначены символом р-р. На схеме расчета выделим два шага:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{р-р}}} = \frac{c_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{р-р}}}{\rho_{\text{р-р}} \cdot V_{\text{р-р}}} = \frac{1,65 \text{ моль NaCl}}{1 \text{ л р-р}} \cdot 58,44 \text{ г NaCl / моль NaCl} \cdot 1 \text{ л р-р} \times \quad (1)$$

$$\times \frac{1}{1,063 \text{ г р-р / мл р-р} \times 1000 \text{ мл р-р}} = 0,091; \quad (2)$$

$$w_{\text{NaCl}} = 9,1 \%$$

Прокомментируем каждый шаг расчета:

1) Определяем массу NaCl, содержащегося в 1 л раствора (объем раствора введен в эту часть уравнения в виде последнего множителя).

2) Знаменатель второй части уравнения выражает массу 1 л (1000 мл) раствора.

Отношение $m_{\text{NaCl}} / m_{\text{р-р}}$ дает массовую долю NaCl в растворе.

Вычислим молярность раствора NaCl.

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{NaCl}}}{\rho_{\text{р-р}} \cdot 1000 \text{ мл / л} - c_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}}} = \frac{1,65 \text{ моль NaCl}}{1 \text{ л р-р}} \times \quad (1)$$

$$\times \frac{1}{1,063 \text{ г р-р / мл р-р} \cdot 1000 \text{ мл р-р / л} - 1,65 \text{ моль NaCl / л р-р} \cdot 58,44 \text{ г NaCl / моль NaCl}} \times \quad (2)$$

$$\times \frac{1000 \text{ г р-р}}{1 \text{ кг р-р}} = 1,71 \text{ моль / кг H}_2\text{O}. \quad (3)$$

Комментарии к выделенным шагам расчета:

(1) Определяем количество NaCl, n моль, в 1 л раствора.

(2) Знаменатель второго члена уравнения выражает разность между массой 1 л раствора и массой NaCl в 1 л раствора, т.е. массу H_2O в 1 л раствора. В целом на первом и втором этапах определяем количество молей NaCl, приходящееся на 1 г воды.

(3) Вводим фактор пересчета для определения количества молей NaCl, приходящихся на 1 кг раствора.

Вычисляем молярную долю NaCl в растворе.

Если $w_{\text{NaCl}} = 9,1 \%$, то в 100 г раствора содержится 9,1 г NaCl и 91,9 г H_2O . Эти величины позволяют вычислить число молей каждого компонента раствора (отношение массы компонента к его молярной массе) и далее, используя эти величины, – молярную долю NaCl в растворе:

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{9,1 \text{ г NaCl} : 58,44 \text{ г NaCl / моль NaCl}}{9,1 \text{ г NaCl} : 58,44 \text{ г NaCl / моль NaCl} + 91,9 \text{ г H}_2\text{O} : 18,02 \text{ г H}_2\text{O / моль H}_2\text{O}} = 0,03.$$

Содержание NaCl в растворе равно трем молярным процентам.

Пример 3.9. Проведем синтез комплексного соединения $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Уравнение реакции:



Реакция идет согласно уравнению практически до конца. Синтез соединения осуществим путем смешения растворов реагентов, концентрация которых характеризуется массовыми долями: $w_{\text{AgNO}_3} = 1,0 \%$ и $w_{\text{KCN}} = 0,5 \%$. Плотности растворов принимаем равными 1 г/см^3 . Приготовим 100 мл 0,01 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Для его приготовления вычислим объемы растворов реагентов, отвечающие стехиометрии реакции.

Решение. Молярные массы реагентов имеют следующие значения:

$$M_{\text{AgNO}_3} = 170 \text{ г AgNO}_3 / \text{моль AgNO}_3, \quad M_{\text{KCN}} = 65 \text{ г KCN / моль KCN}.$$

Согласно уравнению реакции примем факторы пересчета:

$$\frac{1 \text{ моль } \text{AgNO}_3}{1 \text{ моль } \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} \quad \text{и} \quad \frac{2 \text{ моль } \text{KCN}}{1 \text{ моль } \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}$$

Вычислим необходимый для синтеза объем раствора AgNO_3 . Чтобы лучше понять методику расчета, представим её в виде схемы:

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,01 \text{ моль } \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}{1000 \text{ мл}} \cdot 100 \text{ мл р-р} \times \quad (1)$$

$$\times \frac{1 \text{ моль } \text{AgNO}_3}{1 \text{ моль } \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} \times \quad (2)$$

$$\times 170 \text{ г } \text{AgNO}_3 / \text{моль } \text{AgNO}_3 \times \quad (3)$$

$$\times \frac{100 \text{ г р-р}}{1,0 \text{ г } \text{AgNO}_3} \times \quad (4)$$

$$\times \frac{1}{1 \text{ г р-р} / 1 \text{ мл р-р}} = \quad (5)$$

$$= 17 \text{ мл р-р } (\text{AgNO}_3).$$

Комментарии к последовательным шагам расчета:

(1) Определяем количество $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, которое необходимо синтезировать, *n моль* $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

(2) Определяем количество AgNO_3 , необходимое для синтеза, *n моль* AgNO_3 .

(3) Представим то же количество AgNO_3 в единицах массы, *г*.

(4) Определяем массу раствора AgNO_3 , необходимого для синтеза, *г*.

(5) Определяем объем раствора AgNO_3 , необходимого для синтеза, *мл* (плотность раствора $1 \text{ г/см}^3 = 1 \text{ г/мл}$).

Вычисление объема KCN , необходимого для синтеза, проведём по аналогичной методике (дополнительные комментарии опускаем):

$$V_{\text{KCN}} = \frac{0,01 \text{ моль } \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}{1 \text{ л}} \cdot 100 \text{ мл р-р} \cdot \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}} \cdot \frac{2 \text{ моль } \text{KCN}}{1 \text{ моль } \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} \times$$

$$\times \frac{65 \text{ г } \text{KCN}}{1 \text{ моль } \text{KCN}} \cdot \frac{100 \text{ г р-р}}{0,5 \text{ г } \text{KCN}} \cdot \frac{1}{1 \text{ г р-р} / 1 \text{ мл р-р}} = 26 \text{ мл р-р } (\text{KCN}).$$

Обратите внимание на то, как единицы физических величин изменяются в последовательности шагов расчетной процедуры.

Для приготовления заданного раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ может быть предложена следующая методика: смешиваем 17 мл раствора AgNO_3 и 26 мл раствора KCN и доводим общий объем раствора дистиллированной водой до 100 мл (в мерной колбе).

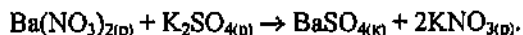
Ответ: для приготовления 100 мл 0,01 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ смешиваем растворы: 17 мл AgNO_3 , $w_{\text{AgNO}_3} = 1,0 \%$, и 26 мл раствора KCN , $w_{\text{KCN}} = 0,5 \%$; объем смешанного раствора доводим до 100 мл дистиллированной водой

3.6. Реакции осаждения

Реакции осаждения принадлежат, в основном, к реакциям обменного замещения, в результате которых образуется малорастворимое вещество (*осадок*). Возможность образования осадка предсказывают на основе сведений о растворимости ионных соединений (см. раздел 3.4, табл. 3.1).

Рассмотрим конкретный пример реакции осаждения.

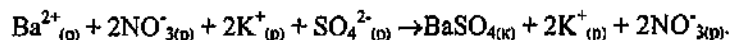
Из табл. 3.1 следует, что BaSO_4 – малорастворимое соединение. Его можно получить смешением растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 . Составим *молекулярное уравнение* реакции, в котором все вещества запишем в молекулярной форме, независимо от их фактического состояния в растворе:



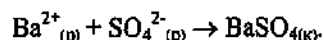
Из двух соединений – продуктов реакции – только BaSO_4 выпадает в осадок, а KNO_3 остается в растворе.

Дополнительную информацию можно получить, составив *полное ионное* уравнение этой же реакции. При составлении такого уравнения сильные электролиты (обычно растворимые ионные соединения) записывают в форме ионов, а малорастворимые соединения – в форме молекул (формульных единиц).

Запишем полное ионное уравнение для рассматриваемой реакции:



При анализе такого уравнения обнаруживается, что некоторые виды ионов повторяются в левой и в правой его частях. Они не испытывают изменения в ходе этой реакции и могут быть сокращены. Остается *сокращенное ионное* уравнение реакции:

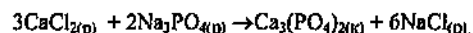


Такое уравнение выражает сущность химической реакции.

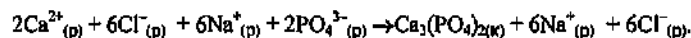
Пример 3.10. Составим молекулярное, полное ионное и сокращенное ионное уравнения реакции взаимодействия CaCl_2 и Na_3PO_4 .

Решение. Из таблицы растворимости ионных соединений (см. табл. 3.1) следует, что $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – малорастворимое соединение. Другой продукт – NaCl – является растворимым сильным электролитом. Этих сведений достаточно для составления уравнения реакции осаждения.

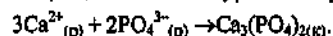
Молярное уравнение реакции:



Полное ионное уравнение реакции:



Сокращенное ионное уравнение реакции:



Реакции осаждения могут быть использованы для *селективного (избирательного) разделения ионов разных видов*, одновременно присутствующих в растворе. Наиболее благоприятны для разделения условия, когда для каждого вида ионов удастся подобрать свойственный только ему реагент-осадитель.

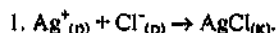
Пример 3.11. В растворе присутствуют ионы Ag^+ , Ba^{2+} и Cu^{2+} . Подберем реакции осаждения для их селективного разделения.

Решение. Для каждого вида катионов выпишем из таблицы растворимости такие анионы, при взаимодействии с которыми образуются осадки. Составим следующую схему:

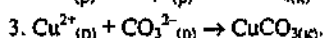
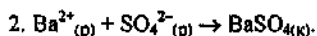
	Последовательность операций осаждения							
Ag ⁺ :	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	OH ⁻			1
Cu ²⁺ :				S ²⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	3
Ba ²⁺ :						CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻ SO ₄ ²⁻	2

Анионы расположены на схеме таким образом, чтобы легче было выявить те из них, которые взаимодействуют только с катионами одного вида (выделены жирным шрифтом). При составлении методики разделения катионов учитывался очевидный факт: после осаждения каких-либо катионов исключается их влияние на осаждение других катионов. Например, при осаждении ионов Cu²⁺ можно исключить влияние ионов Ag⁺ и Ba²⁺, если их осадить на первых стадиях.

Для селективного осаждения заданной группы катионов предложены анионы и следующая последовательность операции:



Для осаждения ионов Ag⁺ могут быть использованы также анионы Br⁻ и I⁻.



Для осаждения ионов Cu²⁺ могут быть использованы и другие анионы, образующие с ионами Cu²⁺ малорастворимые соединения. Мешающее влияние других катионов устранено, поскольку они удалены из раствора на предыдущих стадиях осаждения.

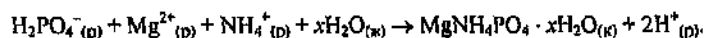
При выборе конкретных реагентов-осадителей имеется определенная свобода. Например, осаждение ионов Ag⁺ можно осуществлять, добавляя к его раствору NaCl или KCl. Использовать для этих целей кислоту HCl не желательно, т.к. если она останется в растворе в избытке, то будет мешать реакции осаждения CuCO₃. Однако ионы Cu²⁺ можно осадить в форме CuS, и тогда HCl не будет препятствовать реакции осаждения.

Более тонкие методы разделения ионов путем их селективного осаждения учитывают растворимость осадков, зависящую от многих факторов. В определенных условиях удается разделить ионы разных видов, используя один и тот же реагент-осадитель. Позднее будет дана более глубокая информация об осаждении-растворении осадков.

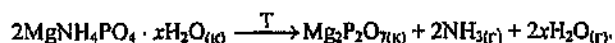
Реакции осаждения составляют основу *гравиметрического анализа* содержания ионов в различных объектах.

Взвешенное количество (навеску) анализируемого объекта, например природного минерала (руды), растворяют и из раствора осаждают тот ион, содержание которого нужно определить. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой на фильтре и высушивают. В ряде случаев его прокалывают, чтобы получить вещество определенного состава. Условия проведения всех этих операций предусмотрены методикой анализа. Пока ограничимся расчетами, основанными на стехиометрии соответствующих реакций.

Пример 3.12. Содержание ионов H₂PO₄⁻ в растворе определяют гравиметрическим анализом. Их осаждают в виде малорастворимого осадка состава MgNH₄PO₄·xH₂O. Реакция осаждения выражается уравнением



Полученный осадок прокалывают:



«Весовую форму» – Mg₂P₂O₇ – взвешивают и рассчитывают количество фосфора Р или ионов H₂PO₄⁻ в растворенной навеске анализируемого объекта.

Условия задачи: необходимо вычислить массу фосфора m_P в навеске анализируемого образца, если известно, что навеска растворена, объем раствора доведен до 250 мл (в мерной колбе) и для анализа взято 25 мл раствора. Такая проба раствора, составляющая известную долю от общего объема анализируемого раствора, называется *аликвотой*. Масса $Mg_2P_2O_7$, выделенного из аликвоты анализируемого раствора, равна 0,351 г.

Решение. Фактор пересчета можно определить с учетом обоих уравнений, он выражается отношением 2 моль P / 1 моль $Mg_2P_2O_7$.

Молекулярные массы : $M_P = 30,97 \text{ г P / моль P}$, $M_{Mg_2P_2O_7} = 222,56 \text{ г } Mg_2P_2O_7 / \text{моль } Mg_2P_2O_7$.

Составим уравнение для расчета и проведем вычисления:

$$m_P = \frac{0,351 \text{ г } Mg_2P_2O_7}{222,56 \text{ г } Mg_2P_2O_7 / \text{моль } Mg_2P_2O_7} \cdot \frac{2 \text{ моль P}}{1 \text{ моль } Mg_2P_2O_7} \times \\ \times 30,97 \text{ г P / моль P} \cdot \frac{250 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} = 2,87 \text{ г P}.$$

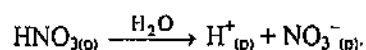
Полученное значение есть масса фосфора в навеске анализируемого объекта.

3.7. Кислотно-основные реакции

Кислоты и основания были известны давно. Кислота — вещество, кислое на вкус, а основание — горькое на вкус. Основание создает ощущение мылкости. Многие кислоты и основания вызывают химические ожоги кожи, приводят к разрушению тканей, и обращаться с ними нужно осторожно.

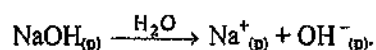
Впервые научно обоснованное определение кислоты и основания дал Сванте Август Аррениус (1859 — 1925). Согласно Аррениусу *кислота* — донор ионов H^+ , т.е. *вещество, которое в воде производит ионы H^+* .

Например, азотная кислота, HNO_3 , распадается в воде на ионы:

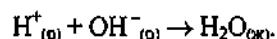


В отличие от кислоты *основание* — донор гидроксид-ионов, т.е. *вещество, которое в воде производит ионы OH^-* .

Например, гидроксид натрия, $NaOH$, распадается в воде на ионы:



Реакция нейтрализации заключается во взаимодействии:



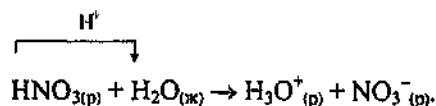
Несмотря на наглядность теории Аррениуса, она не может объяснить всё многообразие веществ. Некоторые из веществ увеличивают концентрацию ионов H^+ или OH^- в водных растворах, но сами не содержат эти ионы в своём составе. Примером может быть аммиак, NH_3 , водные растворы которого являются основными (щелочными).

Более общую теорию кислот и оснований предложили Йоханс Николаус Бренстед (1879 — 1947) и Томас Мартин Лоури (1874 — 1936). Согласно этой теории *ки-*

кислота – это вещество, молекулы или ионы которого являются донорами протонов p^+ (H^+) и отдают их другому веществу в результате протонотранспортной реакции.

Основание – это вещество, молекулы или ионы которого являются акцепторами (приёмниками) протонов в протонотранспортной реакции. Поскольку и кислота, и основание участвуют в переносе протонов, их называют **протолитами**, а теорию Бренстеда – Лоури часто именуют **протонной**.

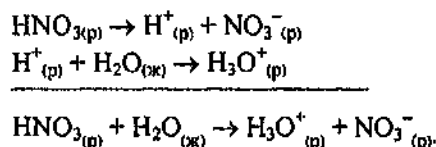
Согласно протонной теории кислотные свойства HNO_3 в водном растворе проявляются за счет следующей реакции:



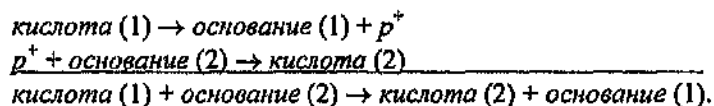
HNO_3 выступает в растворе как кислота, т.е. в качестве *донора протонов*. Но происходит это не самопроизвольно, а при участии основания, которое принимает протоны, т.е. является акцептором протонов. Роль основания играет H_2O . Вместе кислота и основание участвуют в передаче протона.

А какова природа продуктов реакции? В результате реакции образуется **ион гидрония (гидроксония)**, H_3O^+ . Он является кислотой, т.к. способен быть донором протонов. Нитрат-ион, NO_3^- , способен принимать протоны (с образованием HNO_3), и, следовательно, он может рассматриваться как основание. Таким образом, в ходе реакции кислота HNO_3 отдает протон и образует основание NO_3^- , которое называют **сопряженным основанием**. Подобным образом H_2O как основание принимает протон и образует кислоту H_3O^+ , которую называют **сопряженной кислотой**.

Процесс передачи протона, $H^+(p^+)$, станет более наглядным, если рассматриваемое уравнение записать в форме **полуреакций**:

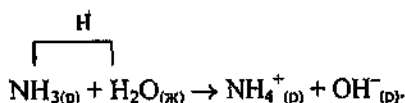


Протоны при суммировании полуреакций сокращаются. То же самое можно выразить в общем виде:



Уравнения полуреакций, приведенные на этих схемах, согласуются с представлениями Аррениуса, а суммарное уравнение соответствует теории Бренстеда – Лоури. В целом система уравнений подтверждает, что в растворе *за протон идет конкуренция, в которую включается растворитель*. Это – важное положение протонной теории.

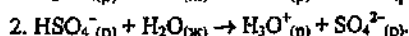
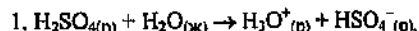
Применим протонную теорию для объяснения основных свойств NH_3 . При растворении аммиака в воде происходит реакция:



Накопление в растворе ионов гидроксида, OH^- , является явным признаком основных свойств NH_3 . Как основание NH_3 принимает протон и образует сопряженную кислоту NH_4^+ (ион NH_4^+ способен быть донором протонов). В этой реакции H_2O выступает в роли кислоты (отдает протон) и образует сопряженное основание OH^- .

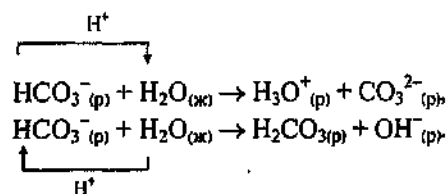
Пример 3.13. Рассмотрим с позиций протонной теории H_2SO_4 .

Решение. H_2SO_4 является полипротонной (двупротонной) кислотой, и её взаимодействие с водой протекает в две стадии:



В результате первой стадии взаимодействия образуется сопряженная кислота H_3O^+ и сопряженное основание HSO_4^- . На второй стадии HSO_4^- выступает как кислота и сопряженным основанием для неё является SO_4^{2-} . H_2SO_4 как сильная кислота обладает способностью передавать протон основанию H_2O , несмотря на то, что вода является слабым основанием. Ион HSO_4^- как кислота слабее, чем H_2SO_4 , и не способен полностью перейти в сопряженное основание SO_4^{2-} . Несмотря на то, что H_2SO_4 считают сильной кислотой, её ионизация не протекает до конца за счёт неполного прохождения второй стадии взаимодействия с водой.

Исходя из примера 3.13, можно показать, что ионы HSO_4^- способны проявлять двойную функцию: выступать как кислота и как основание. Ещё в большей мере эта способность выражена у иона HCO_3^- . Его различный характер взаимодействия с водой выражается уравнениями реакций:



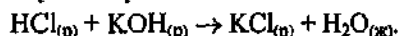
В первой реакции ион HCO_3^- выступает как кислота, а во второй — как основание. Протолиты, проявляющие способность присоединять и отдавать протоны, называют амфолитами (амфипротонными веществами).

Амфипротонный характер ионов HCO_3^- подтверждается опытным путем.

Мы ощущаем кислый вкус газированной воды за счет частичного образования ионов H_3O^+ (первая реакция). Во второй реакции ион HCO_3^- проявляет основные свойства. Мы знаем, что при кипячении раствора, содержащего ионы HCO_3^- , происходит образование и разложение H_2CO_3 и выделение из раствора $\text{CO}_{2(\text{г})}$. Такой же результат достигается и раствор подщелачивается, если подземная вода, насыщенная $\text{CO}_{2(\text{г})}$ под давлением, выходит на поверхность и значительная часть растворённого CO_2 улетучивается в атмосферу.

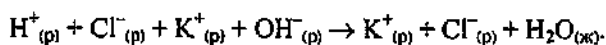
Кислота и основание проявляют противоположные свойства и способны взаимодействовать друг с другом.

Пример:

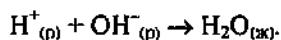


Происходит *реакция нейтрализации*, т.е. реакция между кислотой и щелочью, в результате которой образуется ионное соединение (соль) и вода.

Составим полное ионное уравнение рассматриваемой реакции нейтрализации.



После сокращения ионов, повторяющихся в левой и правой частях уравнения, получаем сокращенное ионное уравнение реакции:



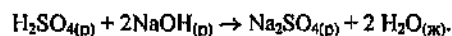
Легко можно убедиться, что при взаимодействии других сильных кислот и оснований сокращенное ионное уравнение реакции нейтрализации останется тем же самым. В уравнении записан ион H^+ , но подразумевается, что фактически в реакции участвуют ионы H_3O^+ . Такая замена символов допускается, если специально не обсуждается взаимодействие ионов водорода с молекулами растворителя.

Одним из важных применений реакции нейтрализации является *кислотно-основное титрование*.

Этот метод широко используется в аналитической химии для определения неизвестной концентрации кислоты или основания в растворе. Если определяют концентрацию кислоты, то берут стандартный (с известной концентрацией) раствор основания. При определении неизвестной концентрации основания в качестве стандартного используют раствор кислоты. Определенный объем раствора кислоты или основания неизвестной концентрации (титруемый раствор) помещают в коническую колбу. В этот же раствор добавляют несколько капель индикатора, который изменит цвет сразу же по завершении реакции нейтрализации. Стандартный раствор заливают в бюретку с делениями, позволяющими контролировать объем раствора. Раствор из бюретки (титрант) постепенно, в конце титрования – отдельными каплями, приливают к титруемому раствору, который постоянно перемешивают встряхиванием. В конце титрования индикатор изменяет окраску от одной капли титранта (эквивалентная точка). Записывают объем израсходованного титранта. Зная объемы титруемого раствора и титранта, отвечающие стехиометрии реакции нейтрализации, а также концентрацию титранта, вычисляют концентрацию титруемого раствора.

Пример 3.14. 25 мл образца раствора H_2SO_4 неизвестной концентрации оттитровали стандартным раствором 0,10 М NaOH. На титрование пошло 20,1 мл раствора NaOH. Вычислим концентрацию H_2SO_4 .

Решение. Составим полное уравнение реакции нейтрализации.



Запишем согласно уравнению реакции фактор пересчета:

1 моль H_2SO_4 / 2 моль NaOH.

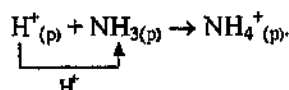
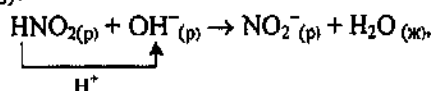
Составим уравнение для расчета и проведем вычисления.

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_2\text{SO}_4} &= \frac{0,10 \text{ моль NaOH}}{1 \text{ л р-р NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ л р-р NaOH}}{1000 \text{ мл р-р}} \cdot 20,1 \text{ мл р-р NaOH} \times \\ &\times \frac{1 \text{ моль H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ моль NaOH}} \times \\ &\times \frac{1}{25 \text{ мл р-р H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1000 \text{ мл р-р H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ л р-р H}_2\text{SO}_4} = 0,040 \cdot \frac{\text{моль H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ л р-р H}_2\text{SO}_4} = 0,040 \text{ М.} \end{aligned}$$

Комментарий. Последовательность шагов при вычислениях следующая: первая строка – вычисляем количество молей NaOH в 20,1 мл раствора, вторая строка – вычисляем число молей H₂SO₄, соответствующее числу молей NaOH, израсходованных на титрование; третья строка – вычисляем число молей H₂SO₄ в 1 мл раствора и затем – в 1 л раствора, что соответствует определению молярности раствора.

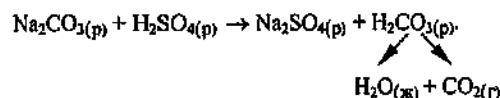
Форма сокращенного ионного уравнения реакции нейтрализации изменяется, если один из реагентов является слабой кислотой или слабым основанием.

Примеры реакций нейтрализации слабой кислоты (HNO₂) и слабого основания (NH₃):



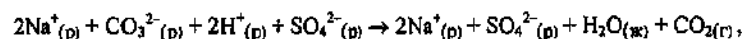
Общим для реакций нейтрализации является то, что протон передается основанию, в результате чего образуется сопряженная кислота.

Пример 3.15. Иногда кислотно-основные реакции проявляются в неявной форме. Пример такой реакции:

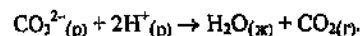


Можно сказать, что эта реакция идет по причине выделения газа. Покажем, что данная реакция является реакцией нейтрализации.

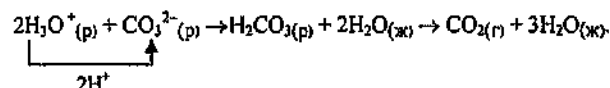
Решение. Составим полное ионное уравнение реакции:



сокращенное ионное уравнение реакции:



Запишем это уравнение в форме, более наглядной с позиций протонной теории:



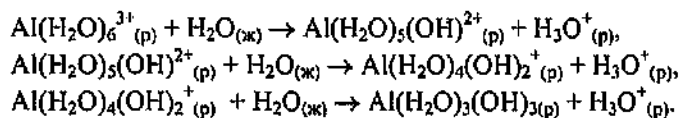
Согласно уравнению протоны передаются от кислоты H₃O⁺ к основанию CO₃²⁻ и образуется сопряженная кислота H₂CO₃. Следовательно, общий принцип реакций нейтрализации выполняется.

3.8. Реакции гидролиза

Реакции гидролиза отражают взаимодействие ионов растворенных солей с водой. Заслуга И. Бренстеда и Т. Лоури состоит в том, что их теория объясняет кислотно-основные свойства ионов, являющиеся причиной гидролиза.

Гидролиз катионов. Катионы многих металлов проявляют в водных растворах кислотные свойства. Хорошо известно, что катионы в водных растворах гидратированы. Молекулы воды достаточно прочно удерживаются катионами, и такой ион в целом рассматривают как аквакомплексный ион. Каждая молекула воды ориентирована к катиону своим отрицательно заряженным краем, т.е. атомом О. Катион оттягивает на себя электронную пару от атома О, и химическая связь О–Н в молекуле воды поляризуется дополнительно. Атом водорода становится более подвижным и способным к транспорту для присоединения к основанию $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Следовательно, катион проявляет кислотные свойства, отдавая ион водорода (протон).

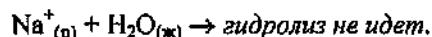
Например, ион алюминия существует в водном растворе в виде гидратированного иона $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Его дальнейшее взаимодействие с водой выражается следующими уравнениями:



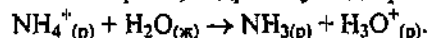
Если использовать более сильное основание, чем H_2O , то взаимодействие будет продолжаться. При этом ни одна стадия гидролиза не идет до конца. Стрелка в уравнении указывает лишь направление реакции гидролиза.

Таким образом, реакция гидролиза катиона, выступающего в качестве кислоты, сопровождается образованием сопряженного основания и ионов H_3O^{+} .

Однако не все катионы проявляют кислотные свойства. Катионы, имеющие низкий заряд и большую величину радиуса, слабо притягивают молекулы воды и не поляризуют связи О–Н. К этой группе относятся ионы Na^{+} и других щелочных металлов, а также ионы щелочно-земельных металлов. Все они образуют сильные основания.



В то же время, гидролизу подвергаются катионы NH_4^{+} :



В результате гидролиза образуется слабое основание NH_3 . Гидролиз иона $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ также приводит к образованию слабого основания $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^{*}$ или ионов, которые проявляют слабые основные свойства.

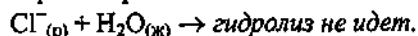
Сопоставляя эти результаты, можно сформулировать общее правило: *катионы слабых оснований проявляют кислотные свойства и в водных растворах подвергаются гидролизу с образованием слабых оснований или основных солей (основных ионов).*

* Состав гидроксида алюминия, выделившегося в осадок, принято выражать формулами $\text{Al}(\text{OH})_3$ или AlOOH (разные модификации).

Гидролиз анионов зависит от их основных свойств, т.е. способности присоединять ионы водорода (протоны).

Анионы сильных кислот гидролиз в водных растворах не подвергаются.

Пример:



Однако анионы слабых кислот проявляют основные свойства, т.к. они способны принимать протон от молекул воды. Так, HCN – слабая кислота и анион CN^- испытывает гидролиз в водных растворах:



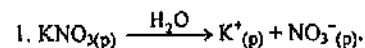
Происходит реакция гидролиза иона CN^- с образованием слабой кислоты HCN.

Таким образом, общее правило: *анионы слабых кислот проявляют основные свойства и в водных растворах подвергаются гидролизу с образованием слабых кислот или кислых солей (кислых ионов).*

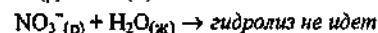
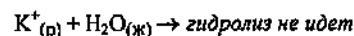
Гидролиз соли проявляется через гидролиз ионов, образующихся при диссоциации соли. Зная свойства ионов, легко можно представить гидролиз соли.

Пример 3.16. Оценим возможность гидролиза следующих солей: 1) KNO_3 , 2) ZnCl_2 , 3) NaCH_3COO , 4) NH_4CN .

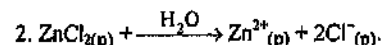
Решение. Рассмотрим гидролиз каждой соли отдельно:



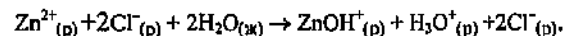
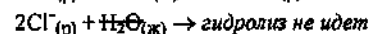
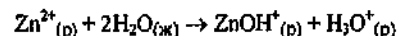
Оценим возможность гидролиза катиона и аниона.



Соль KNO_3 не содержит гидролизующихся ионов и поэтому не подвергается гидролизу.



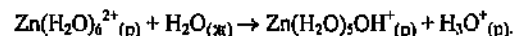
Оценим возможность гидролиза катиона и аниона.



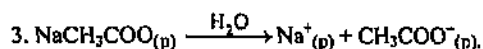
Зачеркнутую молекулу H_2O не включили в суммирование, т.к. она не участвует в реакции гидролиза с анионом Cl^- .

В результате гидролиза образуется основной ион ZnOH^+ и в раствор выделяются ионы H^+ . Последние мешают полному прохождению реакции гидролиза уже на стадии образования иона ZnOH^+ .

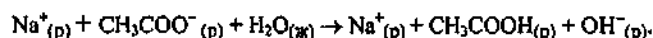
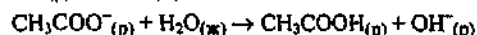
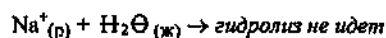
Форма записи уравнения гидролиза иона Zn^{2+} требует пояснения. Детальное уравнение гидролиза выглядит следующим образом:



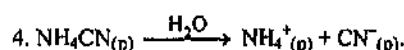
Такое уравнение необходимо для объяснения кислотных свойств иона Zn^{2+} и причин, вызывающих его гидролиз. Но в тех случаях, когда констатируется лишь факт гидролиза катиона, достаточно упрощенной формы записи уравнения.



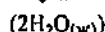
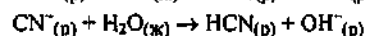
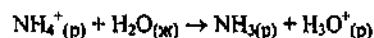
Оценим возможность гидролиза катиона и аниона.



В результате гидролиза образуется слабая кислота CH_3COOH , и в раствор выделяются ионы OH^- . Они мешают прохождению реакции гидролиза, что ограничивает степень ее прохождения.



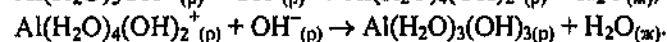
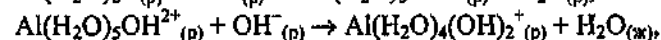
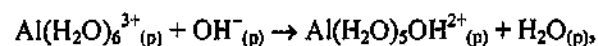
Оценим возможность гидролиза катиона и аниона.



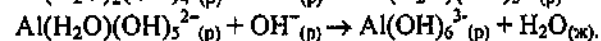
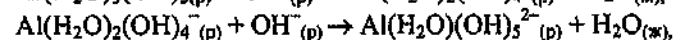
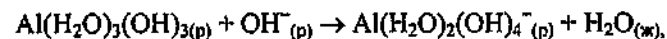
Гидролиз завершается образованием слабого основания и слабой кислоты.

Влияние сильных оснований на гидролиз катионов. При гидролизе катионов, проявляющих кислотные свойства, в транспорте протона участвует $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, выступающая в качестве основания. Возникает вопрос, что произойдет, если в раствор ввести сильное основание, например ионы OH^- ? Для получения ответа вновь вернемся к гидролизу ионов алюминия.

Составим уравнения реакции взаимодействия ионов алюминия с водой в присутствии ионов OH^- , отражающие ряд последовательных ступеней гидролиза:



В присутствии сильного основания гидролиз продолжается по следующим стадиям:



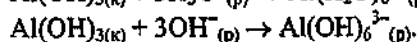
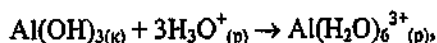
В конечном итоге образуется комплекс гексагидроксоалюминия.

Если в раствор ввести сильную кислоту, т.е. ионы H_3O^+ , все стадии реакции гидролиза можно провести в обратном направлении:



Взаимодействие можно продолжать вплоть до образования иона $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, который будет существовать в кислой среде.

Таким образом, все промежуточные по составу ионы алюминия являются *амфолитами*, т.е. проявляют кислотные и основные свойства. Такие свойства проявляет осадок гидроксида алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_3$, в присутствии сильной кислоты и сильного основания.

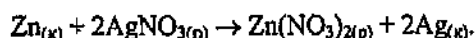


Малорастворимые в воде гидроксиды металлов, способные растворяться в растворах сильных кислот и сильных оснований, называют амфотерными.

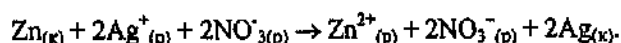
3.9. Окислительно-восстановительные реакции

Основу кислотно-основных реакций составляет передача протонов H^+ , а основу окислительно-восстановительных реакций – передача электронов e^- .

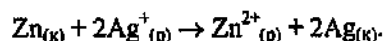
Пример окислительно-восстановительной реакции:



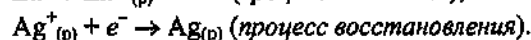
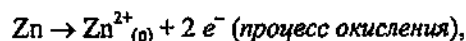
Полное ионное уравнение реакции:



Сокращенное ионное уравнение:



Передачу электронов можно выразить в явной форме, если это же уравнение записать в виде *полуреакций*, т.е. разделить процессы окисления и восстановления:



$\text{Zn}_{(\text{к})}$ отдает электроны, он – *донор электронов*.

Донор электронов называют восстановителем. В результате отдачи электронов степень окисления его повышается, т.е. происходит процесс окисления.

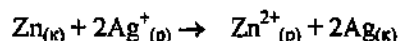
Таким образом, $\text{Zn}_{(\text{к})}$ является восстановленной формой (Red-формой), а Zn^{2+} – окисленной формой (Ох-формой), они образуют *редокс-пару*.

Ионы Ag^+ принимают электроны, эта форма серебра – *акцептор электронов*.

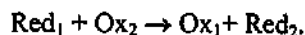
Акцептор электронов называют окислителем. Принимая электроны, окислитель восстанавливается.

Ионы Ag^+ – окисленная форма (Ох-форма), а $\text{Ag}_{(\text{к})}$ – восстановленная форма (Red-форма), они составляют вторую редокс-пару.

По аналогии с уравнением реакции



можно составить уравнение окислительно-восстановительной реакции в общем виде:



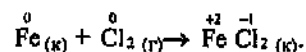
Первая и вторая редокс-пары конкурируют за обладание электронами.

Виды окислительно-восстановительных реакций. Иногда самостоятельно рассматривают следующие типы реакций*:

1. Реакции присоединения (синтеза).
2. Реакции разложения.
3. Реакции замещения.
4. Реакции горения.

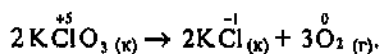
Уже по внешнему виду уравнений этих реакций видно, что они относятся к типу окислительно-восстановительных. Рассмотрим примеры.

Реакция присоединения:

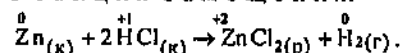


Над символами элементов в соединениях указаны их степени окисления. Изменение степеней окисления элементов является признаком окислительно-восстановительной реакции.

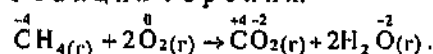
Реакция разложения:



Реакция замещения:



Реакция горения:



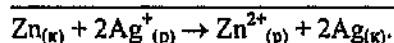
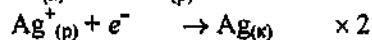
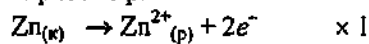
Реакции горения являются источником теплоты и поэтому нередко их выделяют в особую группу.

Во всех приведенных примерах опущены степени окисления тех элементов, которые в данных реакциях не отдают или не присоединяют электроны.

Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции предусматривает достижение баланса не только по числу атомов, но и по числу электронов.

Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединенных окислителем. Для достижения равенства числа отданных и присоединенных электронов уравнения полуреакций умножают на минимальные простые целые числа. При суммировании полуреакций с учетом множителей электроны должны сокращаться.

Пример:



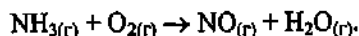
Составление сбалансированных уравнений реакций окисления-восстановления не всегда удобно проводить методом проб и ошибок. Для этого существуют специ-

* По другой классификации окислительно-восстановительные реакции подразделяются на межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования.

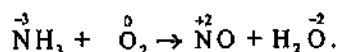
альные методы. Два основных из них – *метод электронного баланса и метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций)*.

Метод электронного баланса. Рассмотрим его применение на конкретном примере.

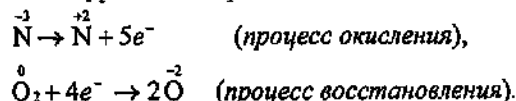
Первый шаг – составляем несбалансированное уравнение



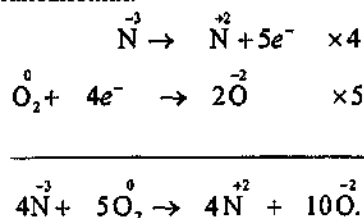
Следующий шаг – выявляем те элементы, которые изменяют степень окисления. Для наглядности поставим над символами элементов их степени окисления:



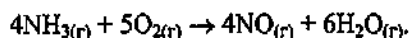
Из уравнения следует, что степень окисления изменяют азот и кислород. Далее составляем уравнения процессов окисления и восстановления:



Находим для этих уравнений множители, позволяющие уравнивать число отданных и присоединенных электронов, и суммируем уравнения процессов окисления и восстановления:

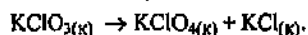


Полученные стехиометрические коэффициенты переносим в несбалансированное уравнение и проводим проверку баланса по атомам тех элементов, которые не вошли в уравнения полуреакций окисления и восстановления; в случае необходимости дополнительно обеспечиваем их баланс.

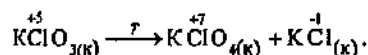


Перед формулой воды поставили коэффициент шесть, т.к. четыре атома кислорода уже вошли в оксид азота (NO). Проверка баланса по атомам водорода подтверждает, что уравнение составлено правильно.

Пример 3.17. Проведем составление сбалансированного уравнения окислительно-восстановительной реакции

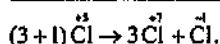
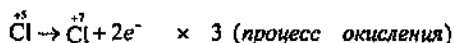


Решение. Применим метод электронного баланса. При составлении сбалансированного уравнения повторим ту последовательность шагов, которую использовали в предыдущем примере:

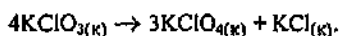


Особенность данной реакции состоит в том, что $\overset{+5}{\text{Cl}}$, имея промежуточную степень окисления, может ее и повышать, и понижать, т.е. испытывать процесс окисления и восстановления одновременно. Такие реакции называются *реакциями диспропорционирования*.

Составим уравнения полуреакций и введем множители для достижения баланса по электронам:



Переносим стехиометрические коэффициенты в общее уравнение реакции, убеждаемся, что перед формулой KClO_3 нужно поставить одновременно два стехиометрических коэффициента, т.к. часть этого вещества выступает в качестве восстановителя, а другая часть – в качестве окислителя. Стехиометрические коэффициенты перед формулой KClO_3 суммируются. В итоге получаем:

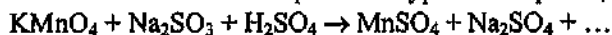


Баланс проверяем по атомам калия и кислорода, которые не вошли в уравнения процессов окисления и восстановления. Баланс подтверждается.

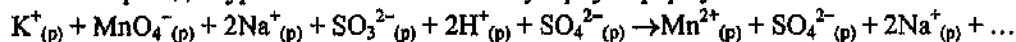
Метод ионно-электронного баланса, или метод полуреакций. Его широко используют при составлении сбалансированных уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах. Основные шаги метода составления сбалансированных уравнений повторяются для разных реакций, но имеются некоторые особенности составления материального баланса в зависимости от типа среды (кислая, нейтральная, щелочная), в которой протекает взаимодействие. Общие принципы составления сбалансированных уравнений и особенности методик достижения баланса в зависимости от типа среды рассмотрим на конкретных примерах.

Кислая среда:

1. Составим несбалансированное уравнение реакции:

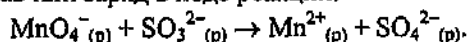


2. Переведем уравнение в ионно-молекулярную форму:

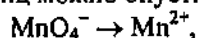


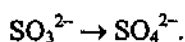
В уравнении оставляем в молекулярной форме те вещества, которые не переходят в ионную форму в водных растворах. В данной реакции они отсутствуют.

3. Составим сокращённое ионно-молекулярное уравнение реакции, оставляя в нём только те ионы или молекулы (формульные единицы), которые изменяют свой состав или заряд в ходе реакции:



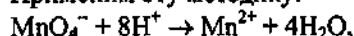
4. Раздельно запишем уравнения полуреакций. Символы фазового состояния частиц можно опустить.



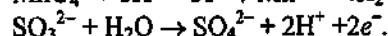
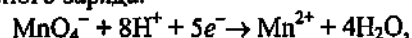


5. Составление сбалансированных уравнений полуреакций в *кислой среде* осуществляют следующим образом: если в одной части уравнения имеется избыток атомов O, то в другую часть добавляют соответствующее количество молекул H_2O . Баланс по атомам H устанавливают, дополняя уравнение ионами H^+ .

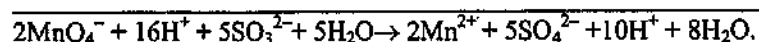
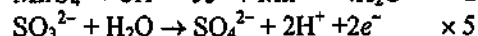
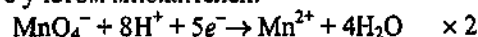
Применим эту методику.



6. Обеспечиваем баланс в уравнениях полуреакций по электрическим зарядам, добавляя электроны в ту часть каждого уравнения, где проявляется дефицит отрицательного заряда.

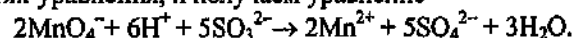


7. Умножаем уравнения полуреакций на множители, которые обеспечивают равенство числа отданных и присоединенных электронов. Затем суммируем полуреакции с учетом множителей.



Электроны при суммировании сокращаются.

8. Сокращаем ионы H^+ и молекулы H_2O , которые повторяются в левой и правой частях уравнения, и получаем уравнение



Правильность составления баланса можно проверить по числу атомов O в левой и правой частях уравнения.

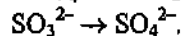
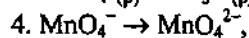
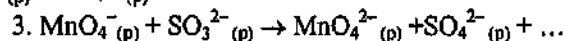
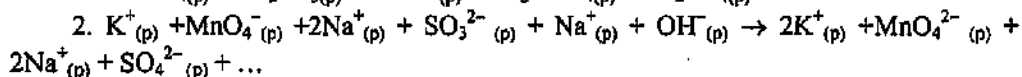
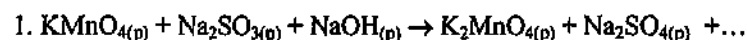
Полученное уравнение выражает сущность данной окислительно-восстановительной реакции.

9. Если необходимо записать сбалансированное уравнение реакции в молекулярной форме, то в него переносят стехиометрические коэффициенты из сокращенного ионно-молекулярного уравнения.

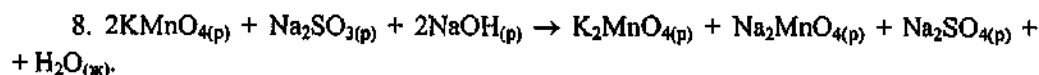
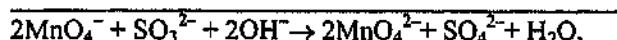
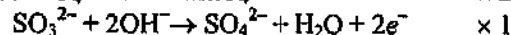
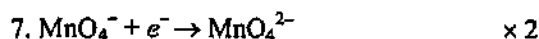
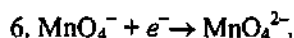
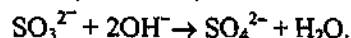
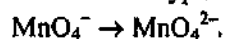


Далее рассмотрим примеры реакций в щелочной и нейтральной средах. Подробные комментарии опустим и отметим лишь особенности балансирования полуреакций с учетом характера среды.

Щелочная среда:

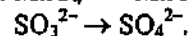
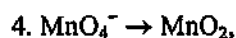
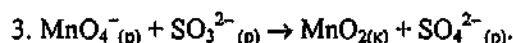
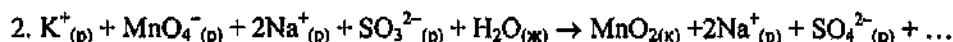
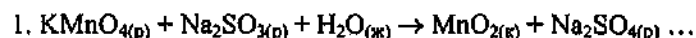


5. Составление сбалансированных уравнений полуреакций в *щелочной среде* осуществляют следующим образом: если в одной части уравнения имеется избыток атомов O, то в другую часть уравнения добавляют ионы OH^- , причём в 2 раза больше, чем требуется по числу атомов O. Общий баланс по атомам H и O достигают, дополнительно включая в уравнение молекулы H_2O .

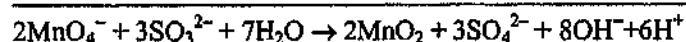
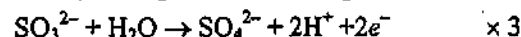
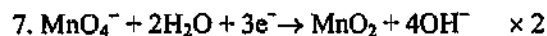
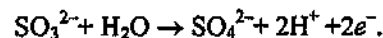
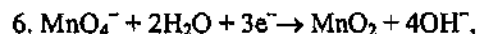
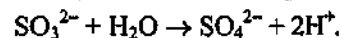
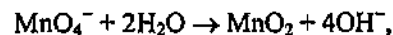


Замечание. В правой части уравнения два иона MnO_4^{2-} распределены между K_2MnO_4 и Na_2MnO_4 , что отвечает требованию баланса по ионам Na^+ и K^+ .

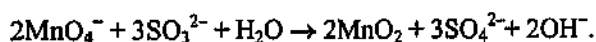
Нейтральная среда:



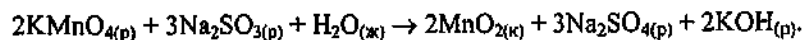
5. Составление сбалансированных уравнений полуреакций в *нейтральной среде* осуществляют следующим образом: если в одной из частей уравнения полуреакции обнаруживается недостаток атомов O, то в уравнение включают соответствующее число молекул H_2O , причём их добавляют в *левую* часть уравнения, независимо от того, в какой части обнаружен недостаток атомов O. Окончательный баланс по атомам H и O достигают, включая в уравнение полуреакции ионы H^+ или OH^- .



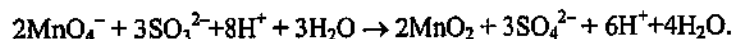
Ионы H^+ и OH^- объединим в молекулы H_2O и проведем сокращение молекул H_2O . В итоге получим



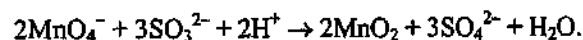
Уравнение в молекулярной форме:



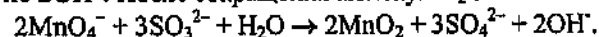
Замечание. Если это же уравнение составить по правилам, рекомендованным для кислой среды, то формально получим



После сокращения числа атомов H^+ и молекул H_2O имеем



Чтобы перейти к нейтральной среде, включим в левую и правую части уравнения по 2OH^- . После сокращения молекул H_2O остается



В конечном итоге имеем тот же результат, который достигается, если сразу исходить из нейтральной среды.

Приведенные схемы записи последовательных шагов составления сбалансированных уравнений окислительно-восстановительных реакций в водных растворах представляются достаточно громоздкими. По мере накопления навыков можно сократить их, совмещая некоторые шаги. Например, можно лишь один раз записать уравнения полуреакций и выполнить с ними несколько операций по достижению баланса.

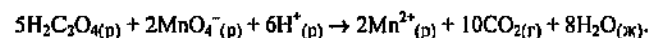
Окислительно-восстановительные реакции являются основой многих процессов, протекающих в живых организмах, в неживой природе, в различных техпроцессах, что более подробно изложено в главе 10 «Электрохимия». А пока ограничимся ознакомлением с окислительно-восстановительным титрованием.

Окислительно-восстановительное титрование. Оно предназначено для определения неизвестной концентрации вещества в растворе и по технике исполнения во многом подобно кислотно-основному титрованию (см. раздел 3.7 и пример 3.14).

Особенности этого вида титрования состоят в том, что вещество, концентрацию которого необходимо определить, должно проявлять при титровании свойства восстановителя или окислителя и для определения конца титрования (эквивалентной точки) используют специальные *окислительно-восстановительные индикаторы* (фенилантрапиновая кислота, дифениламинсульфоновая кислота и другие). Иногда раствор одного из реагентов окрашен и необходимость в использовании индикатора отпадает.

Примером окислительно-восстановительного титрования может быть титрование раствора щавелевой кислоты, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, раствором перманганата калия, KMnO_4 . Раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ бесцветный, а раствор KMnO_4 окрашен в красно-фиолетовый цвет. Пока в титруемом растворе сохраняется $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, он не имеет окраски, но первая же лишняя капля раствора KMnO_4 окрашивает его, что служит признаком конца титрования.

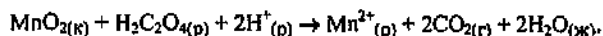
При титровании протекает окислительно-восстановительная реакция



С помощью уравнения определяют фактор пересчета $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{MnO}_4^-$. Дополнительно можно отметить, что титрование раствором KMnO_4 используют для определения не только концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, которая является восстановителем, но и количества таких окислителей, как MnO_2 , PbO_2 , Pb_3O_4

и другие. Методика анализа предусматривает взаимодействие этих веществ с избытком $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, и последующее оттитровывание оставшейся в растворе щавелевой кислоты.

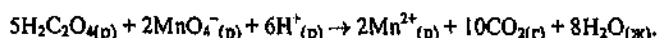
Например:



Затем оставшуюся в избытке $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровывают раствором KMnO_4 . По полученным экспериментальным данным проводят вычисления.

Пример 3.18. Приготовлено 0,500 л раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ неизвестной концентрации. Титрант — 0,010 М KMnO_4 . На титрование 25,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 34,8 мл раствора KMnO_4 . Вычислим молекулярную концентрацию $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в растворе.

Решение. Окислительно-восстановительная реакция между $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KMnO_4 выражается уравнением



Фактор пересчета согласно уравнению: 5 моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ / 2 моль MnO_4^- .

Составляем уравнение для расчета и выполняем вычисления:

$$\begin{aligned} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{0,010 \text{ моль MnO}_4^-}{1 \text{ л р-р MnO}_4^-} \cdot \frac{1 \text{ л р-р MnO}_4^-}{1000 \text{ мл р-р MnO}_4^-} \times \\ &\times 34,8 \text{ мл р-р MnO}_4^- \cdot \frac{5 \text{ моль H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ моль MnO}_4^-} \times \\ &\times \frac{1}{25,0 \text{ мл р-р H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot \frac{1000 \text{ мл р-р H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ л р-р H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,035 \text{ моль H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ л р-р H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \\ &= 0,035 \text{ М}. \end{aligned}$$

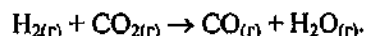
Пояснения к расчету: используя расчетные уравнения первой строки, вычисляем число молей MnO_4^- в 34,8 мл раствора MnO_4^- ; вторая строка — с помощью фактора пересчета определяем число молей $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, которое соответствует израсходованному на реакцию количеству MnO_4^- , третья строка — вычисляем число молей $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 1 мл раствора и затем пересчитываем эту величину на 1 л раствора, получаем молярную концентрацию $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3.10. Скорость и равновесие химических реакций.

Химические реакции очень сильно различаются по скорости. Одни из них протекают за доли секунды (реакции при взрыве), а другие в течение многих лет (процессы в недрах Земли). Это связано с разным механизмом химических реакций. *Раздел химии, который изучает скорость и механизм химических реакций, называется химической кинетикой.*

Скорость химической реакции (v) выражается изменением концентрации какого-либо из участвующих в ней веществ в единицу времени.

Допустим, задана реакция



Вещества взаимосвязаны уравнением реакции. Поэтому скорость реакции можно измерить по изменению концентрации любого реагента или продукта реакции. На рис. 3.1 схематически показано изменение концентраций реагентов и продуктов данной реакции. Концентрации обозначены химическими формулами веществ в квадратных скобках.

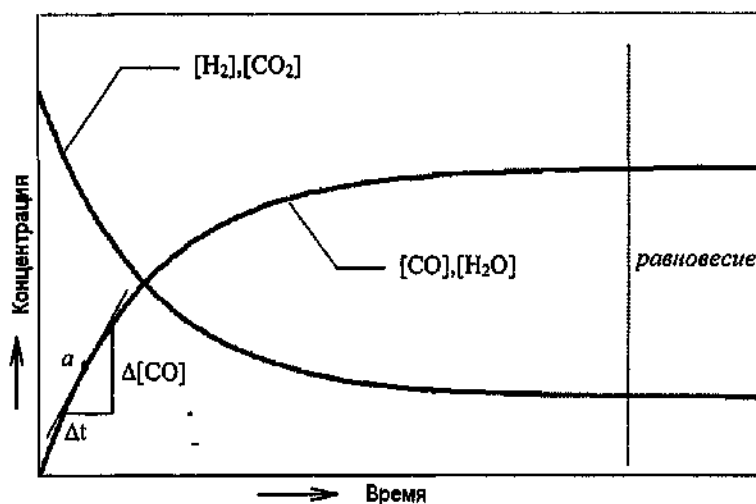


Рис. 3.1. Изменение концентраций реагентов и продуктов реакции во времени (реагенты взяты в эквимольных количествах)

Допустим, скорость реакции выражается через изменение концентрации CO, $\Delta[\text{CO}]$, за интервал времени Δt :

$$\bar{v}_{\text{CO}} = \frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t}.$$

Величина $\bar{v}$ представляет собой среднюю скорость реакции за период времени Δt .

Поскольку зависимость $[\text{CO}]$ от t не является прямолинейной, то таким путём можно определить только среднюю скорость для ограниченного интервала времени Δt . Графически это означает, что кривую линию на некотором участке принимаем в качестве прямой, проводя касательную к точке a , расположенной на середине выбранного участка кривой. Если интервал $\Delta t \rightarrow 0$, то получаем *истинную скорость реакции* в точке a , она выражается производной концентрации по времени:

$$v_{\text{CO}} = \frac{d[\text{CO}]}{dt}$$

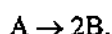
или

$$v_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt}.$$

Отрицательный знак в выражении для v_{H_2} необходим для сохранения положительного знака у скорости реакции в условиях, когда концентрация реагента уменьшается в ходе реакции. Таким образом, при одинаковом времени с начала реакции

$$\frac{d[CO]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt}.$$

Однако такая зависимость выполняется по меньшей мере в том случае, когда в уравнении реакции эти вещества имеют равные коэффициенты, в соответствии с которыми они вступают во взаимодействие. Допустим, химическая реакция выражается в общем виде уравнением



В этом случае вероятно соотношение

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[B]}{dt}.$$

Анализ приведенных зависимостей показывает, что скорость реакции зависит от концентраций реагирующих веществ (см. рис. 3.1). Количественно эти зависимости определяются *кинетическим уравнением*.

Если химическую реакцию представить в общем виде уравнением



то *кинетическое уравнение* для неё имеет вид

$$v = k[A]^n[B]^m, \quad (3.2)$$

где k – константа скорости реакции; $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагентов; n и m – коэффициенты, устанавливаемые экспериментальным путем, они определяют *порядок реакции*.

Коэффициенты n и m в общем случае не равны стехиометрическим коэффициентам реакции. Совпадение между ними встречается весьма редко. Порядок реакции определяется ее механизмом. Константа k равна скорости химической реакции при условии, что все концентрации или парциальные давления газов (для реакций в газовой фазе) равны единице. Можно подобрать также равным единице их произведение.

С учетом сказанного *кинетическое уравнение выражает зависимость скорости реакции от концентраций реагентов, взятых в степенях, значения которых определяются механизмом реакции*.

Порядок реакции. Различают *частный порядок*, или порядок реакции по данному веществу, и *общий порядок*, выражающий сумму частных порядков.

П р и м е р: согласно кинетическому уравнению

$$v = k[A] \cdot [B]^2$$

реакция имеет первый порядок по веществу А, второй порядок по веществу В и общий порядок реакции равен: $1 + 2 = 3$.

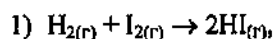
В зависимости от величины общего порядка различают *реакции первого, второго или третьего порядка*. Например, кинетическое уравнение распада радиоактивного изотопа является уравнением реакции первого порядка.

Молекулярность. Химические реакции классифицируют также по *молекулярности*, т.е. по числу частиц, участвующих в элементарном акте химического превращения. Известны одно- (моно-), двух- (би-) и трехмолекулярные (тримолекулярные) реакции.

Так, в трехмолекулярных реакциях в элементарном акте участвуют одновременно три частицы: $A + B + C$, $2A + B$, $3A$, возможны и другие варианты.

Молекулярность и порядок реакций обычно не совпадают, т.к. реакции характеризуются сложным механизмом, нередко протекают через ряд последовательных стадий, и при этом скорость реакции на той или иной стадии определяется именно ее молекулярностью, а реагентами выступают промежуточные продукты. В итоге общий порядок реакций может иметь не только целочисленные, но и дробные значения, а также может быть равен нулю.

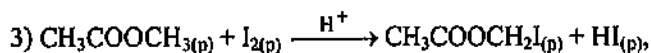
П р и м е р ы:



кинетическое уравнение $v = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$. Порядок реакции: первый по H_2 , первый по I_2 , общий порядок равен 2;



кинетическое уравнение $v = k[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$. Порядок реакции: первый по H_2 , половинный ($1/2$) по $[\text{Br}_2]$, общий порядок равен $3/2$;



кинетическое уравнение $v = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] \cdot [\text{H}^+]$. Порядок реакции: первый по $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, первый по $[\text{H}^+]$, нулевой по I_2 , общий порядок равен 2. Нулевой порядок по I_2 означает, что изменение $[\text{I}_2]$ не сказывается на скорости реакции, т.к. $[\text{I}_2]^0 = 1$.

Пример 3.19. Для реакции третьего порядка



при исходных концентрациях $[\text{NO}] = 0,25 \text{ моль/л}$ и $[\text{O}_2] = 0,22 \text{ моль/л}$ скорость реакции по O_2 составляла $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(л·с)}$. Вычислим значение константы скорости реакции.

Решение. Кинетическое уравнение данной реакции имеет вид

$$v = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Подставим в это уравнение известные значения и произведем вычисление величины k .

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль / (л} \cdot \text{с)}}{(0,25 \text{ моль / л})^2 \cdot 0,22 \text{ моль / л}} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с}).$$

Комментарий: единицы константы скорости химических реакций могут быть разными и зависят от порядка реакций.

Величина константы скорости не зависит от концентраций реагентов, но зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Температурная зависимость константы скорости. Проиллюстрируем ее конкретным примером.

П р и м е р.

Исследовали скорость разложения N_2O_5 , растворенного в $\text{CCl}_4(\text{ж})$, при различных температурах. При разложении идет реакция



Получили следующие экспериментальные данные:

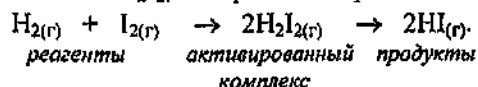
Температура, °C	Константа скорости, с ⁻¹
25	$3,44 \cdot 10^{-5}$
35	$13,5 \cdot 10^{-5}$
45	$49,8 \cdot 10^{-5}$
55	$150 \cdot 10^{-5}$

О б щ и й в ы в о д: каждое повышение температуры на 10 °C приводит к возрастанию величины k и соответственно $v_{\text{N}_2\text{O}_5}$ в 3 – 4 раза. Но для более широкого круга реакций **температурный коэффициент** их скорости может изменяться в пределах 2 – 4. Согласно *правилу Вант – Гоффа* при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

Казалось бы, скорость реакции должна быть прямо пропорциональна числу соударений реагирующих частиц. Но в действительности эта зависимость имеет более сложный характер. Не каждое соударение частиц приводит к их взаимодействию. Эффективными являются лишь те соударения, при которых частицы благоприятно ориентированы относительно друг друга и имеют энергию, превышающую некоторый минимальный уровень.

Минимальная энергия, которая необходима частицам для их активного соударения, приводящего к взаимодействию, называется энергией активации.

Согласно теории активированного комплекса реакция протекает через состояние **активированного комплекса**, или **переходное состояние**. Так, в ходе реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ соударение частиц реагентов приводит к формированию группировок атомов H_2I_2 , которые затем распадаются с образованием частиц продуктов:



Активированный комплекс – неустойчивая группировка атомов. Реакция его образования является эндотермической. Именно энергию образования реагентами акти-

вированного комплекса представляют как энергию активации прямой реакции, $E_{a(пр)}$. Реакция разложения активированного комплекса — экзотермическая, и энергия, затраченная на его образование, полностью возвращается в систему. Таким образом, энергию активации можно представить в форме *энергетического барьера*, разделяющего исходные и конечные состояния системы. Ход реакции (вдоль *координаты реакции*) схематически показан на рис. 3.2.

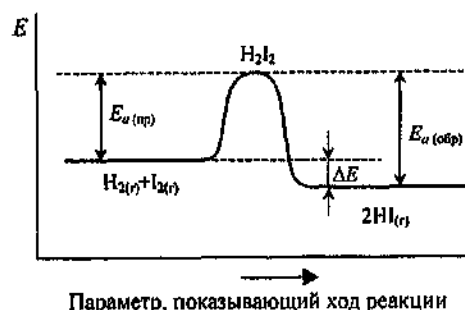


Рис. 3.2. Схема изменения энергии системы в ходе реакции $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(г)}$

В начале процесса молекулы H_2 и I_2 , обладающие некоторой кинетической энергией, находятся далеко друг от друга и не взаимодействуют. Движение слева направо по координате реакции отражает сближение молекул H_2 и I_2 , и по достижении некоторого межъядерного расстояния электронные оболочки сталкивающихся молекул порождают между ними силы отталкивания, которые возрастают по мере их дальнейшего сближения. Потенциальная энергия системы соответственно повышается. Общая энергия молекул, представляющая собой сумму кинетической и потенциальной энергии, остается постоянной в ходе реакции. При образовании активированного комплекса часть кинетической энергии молекул переходит в потенциальную (в эквивалентных количествах). Максимум потенциальной энергии системы соответствует состоянию активированного комплекса. Поэтому кинетическая энергия сталкивающихся молекул должна быть достаточной для такого роста потенциальной энергии, который будет равен E_a или превысит её. Далее активированный комплекс распадается с образованием продуктов реакции, потенциальная энергия системы понижается, а кинетическая энергия молекул продуктов реакции возрастает.

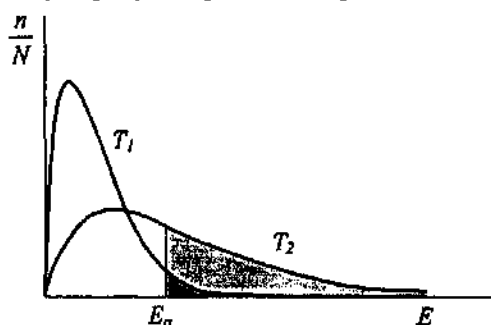


Рис. 3.3. Кривые, показывающие распределение частиц по энергиям при T_1 и T_2 , где $T_2 > T_1$

На пути обратной реакции также возникает потенциальный барьер, который представляется как энергия активации обратной реакции $E_{a(\text{обр})}$. Разность $\Delta E = E_{a(\text{обр})} - E_{a(\text{пр})}$ характеризует изменение энергии системы в результате реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$.

Для приведенной реакции обсуждаемые величины имеют следующие значения: $E_{a(\text{пр})} = 139$ и $E_{a(\text{обр})} = 167$ кДж/моль. Следовательно, $\Delta E = E_{a(\text{обр})} - E_{a(\text{пр})} = 167$ кДж/моль $- 139$ кДж/моль $= 28$ кДж/моль.

Если энергию активации представлять как изменение энтальпии при образовании активированного комплекса, то выполняется соотношение

$$-\Delta H = E_{a(\text{обр})} - E_{a(\text{пр})},$$

где ΔH – энтальпия реакции. Для реакции между $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{I}_{2(\text{г})}$ $\Delta H^\circ = -28$ кДж/моль, то есть реакция в целом экзотермическая.

Зависимость скорости реакции от температуры объясняется изменением доли частиц реагентов, энергия которых превышает величину E_a . На рис. 3.3 приведены кривые, показывающие распределение частиц по энергиям (распределение Максвелла – Больцмана). Здесь n/N – доля частиц, обладающих той или иной энергией E , где n – число частиц с данной энергией E ; N – общее число частиц; T_1 и T_2 – значения температуры, где $T_2 > T_1$. Повышение температуры приводит к резкому возрастанию доли частиц, энергия которых при соударении превышает уровень E_a . Этим объясняется сильное влияние температуры на скорость химических реакций.

Количественная зависимость константы скорости реакции от температуры выражается *уравнением Аррениуса*:

$$k = A e^{-E_a/RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная; A – предэкспонентный множитель; T – абсолютная температура (К).

В логарифмической форме уравнение Аррениуса становится уравнением прямой линии:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Наклон прямой, выражающей зависимость $\ln k$ от $1/T$, равен $-E_a/R$, что позволяет вычислить величину E_a .

Комбинируя уравнения Аррениуса для двух температур: T_1 и T_2 , можно привести их к форме, более удобной для практических расчетов:

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{или} \quad \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \text{ Дж / моль.}$$

Пример 3.20. Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ определены значения константы скорости при двух температурах: $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_1 = 600 \text{ К}$, $k_2 = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_2 = 673 \text{ К}$. Вычислим энергию активации E_a и значение константы скорости реакции k_3 при $T_3 = 723 \text{ К}$.

Решение. Вычислим значение E_a , используя уравнение Аррениуса.

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) = 2,303 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot \log \left(\frac{9,9 \cdot 10^{-3}}{2,7 \cdot 10^{-4}} \right) \times \\ \times \frac{600 \text{ К} \cdot 673 \text{ К}}{73 \text{ К}} = 1,65 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль.}$$

Вычислим значение k_3 при $T_3 = 723$.

$$\log \left(\frac{k_3}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right), \\ \log \left(\frac{k_3}{2,7 \cdot 10^{-4}} \right) = \frac{1,65 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}}{2,303 \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}} \cdot \left(\frac{1}{600 \text{ К}} - \frac{1}{723 \text{ К}} \right) = 2,4, \\ \frac{k_3}{2,7 \cdot 10^{-4}} = 10^{2,4} = 251, \\ k_3 = 251 \cdot 2,7 \cdot 10^{-4} = 6,8 \cdot 10^{-2}.$$

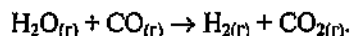
Ответ: $E_a = 165 \text{ кДж/моль}$, $k_{723} = 6,8 \cdot 10^{-2}$.

Роль катализаторов. На скорость реакций влияют *катализаторы*, которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов. Катализатор может многократно участвовать в промежуточных химических взаимодействиях с реагентами и при этом понижать энергию активации реакции, что приводит к ее ускорению. Существуют также отрицательные катализаторы, или *ингибиторы*, которые замедляют химические реакции. Например, ингибиторы используются для замедления процессов коррозии металлов (см. раздел 10.7).

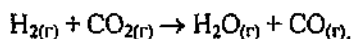
Химическое равновесие. Возвратимся к рис. 3.1. Обратим внимание на ход зависимостей при больших значениях времени прохождения реакции. Концентрации реагентов и продуктов реакции становятся постоянными. Наступает *химическое равновесие*.

Природа химического равновесия требует специального обсуждения. Но первые представления о равновесном состоянии системы даёт сопоставление скоростей прямой и обратной реакций.

Ещё раз обратимся к уравнению реакции



Сразу же после смешения реагентов начинается реакция. Скорость реакции в начальный момент времени максимальная и затем понижается по мере уменьшения концентрации реагентов. Концентрация же продуктов реакции в начальный момент времени нулевая. Затем их концентрация начинает повышаться, что приводит к взаимодействию между ними, т.е. к реакции в обратном направлении.



Скорость обратной реакции постепенно возрастает. В конечном итоге скорости прямой и обратной реакций становятся равными и наступает химическое равновесие. Изменение скоростей прямой и обратной реакции во времени схематически показано на рис. 3.4.

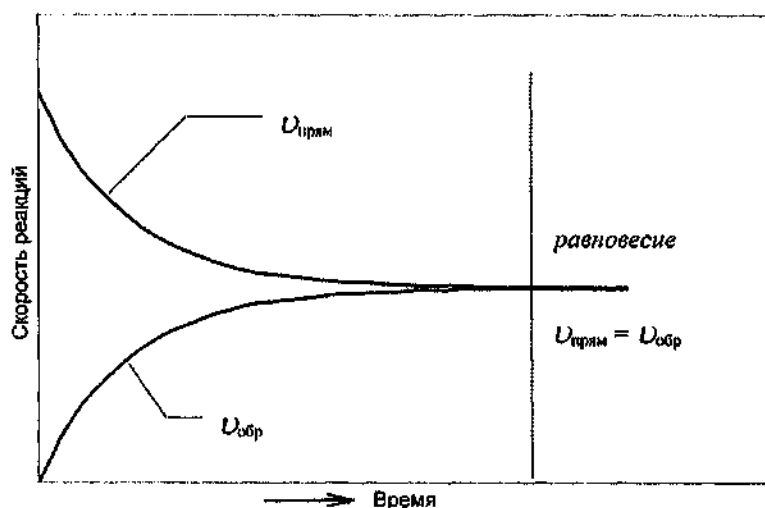
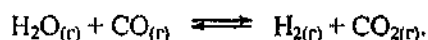


Рис. 3.4. Изменение скоростей прямой ($v_{\text{пр}}$) и обратной ($v_{\text{обр}}$) реакций

Следовательно, химическое равновесие — это состояние, которое достигает реакционная смесь, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Состояние химического равновесия обозначают в уравнении химической реакции знаком $\rightleftharpoons$ между реагентами и продуктами:



Химическое равновесие имеет динамический характер. Прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются, но идут с равными скоростями, что сохраняет на постоянном уровне концентрации реагентов и продуктов.

Норвежские исследователи К.Гульдберг и П.Вааге в 1864 г. сформулировали закон действующих масс, который даёт общее описание условий равновесия. Под термином «действующие массы» авторы закона понимали «концентрации».

Рассмотрим закон действующих масс на примере реакции



Допустим, что стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции равны порядкам реакции по соответствующим веществам, тогда уравнения скорости прямой и обратной реакции будут иметь вид

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b; \quad v_{\text{обр}} = k_{-1} [C]^c \cdot [D]^d,$$

k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

В условиях химического равновесия

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \text{ и } k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{-1} [C]^c \cdot [D]^d.$$

Следовательно, приходим к выражению константы равновесия

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (3.4)$$

где K_c – *концентрационная константа равновесия*, т.к. она выражена через *концентрации* реагирующих веществ; подстрочный индекс c образован от англ. concentration.

Полученное выражение показывает также, что *константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций*.

Для состояния равновесия порядок реакций не имеет значения. Несмотря на то, совпадают ли стехиометрические коэффициенты с порядком реакции или нет, в выражении константы равновесия концентрации веществ приводятся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Таким образом, *константа равновесия равна отношению, в числитель которого входит произведение концентраций продуктов реакции, а в знаменатель – произведение концентраций реагентов, при этом все значения концентраций берутся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции*.

С учетом введенных понятий возвратимся к обсуждению закона действующих масс.

Закон действующих масс утверждает, что константа равновесия реакции есть величина постоянная при определенной температуре и не изменяется, если в её выражение подставляются любые равновесные концентрации реагирующих веществ.

Смешивая реагенты, можно задать любое их соотношение и любые концентрации. Соответственно равновесные концентрации веществ также будут разные. Но отношение, выражающее константу равновесия, для данной реакции останется постоянным (при постоянной температуре).

Физические состояния веществ при химических реакциях могут быть самые разнообразные. Если все реагирующие вещества находятся в одной фазе, например все они газы или все растворенные вещества, то такие системы относятся к *гомогенным*.

Равновесие в гомогенных системах называют гомогенным равновесием.

Выражение константы гомогенного равновесия записывают именно так, как было рекомендовано ранее (уравнения (3.3) и (3.4)).

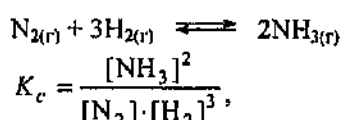
П р и м е р: для реакции



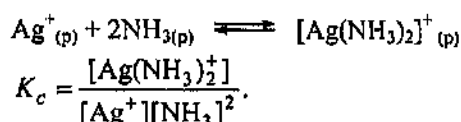
выражение константы равновесия записывается следующим образом:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]},$$

для реакции

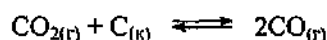


для реакции



В том случае, когда реагирующие вещества образуют более чем одну фазу, устанавливается *гетерогенное равновесие*.

Так, в реакции

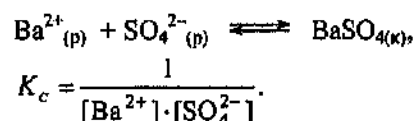
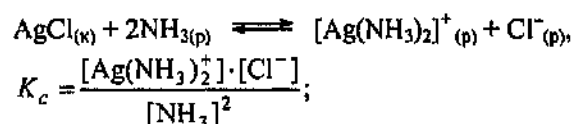


C – углерод (графит) – находится в твердом состоянии, а остальные вещества – в газообразном. Уравнение выражает гетерогенное равновесие. Концентрация графита, как чистого вещества, остаётся в объеме твердого тела постоянной вплоть до его полного израсходования в химической реакции. Как постоянную её целесообразно включить непосредственно в величину K_c . Отсюда *выражение константы гетерогенного равновесия* для данной реакции имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}.$$

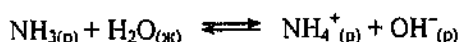
Так же поступают при описании *гетерогенных равновесий в водных растворах*. При этом не имеет значения, является ли твердое вещество реагентом или продуктом реакции.

П р и м е р ы:



При протекании химических реакций в водных растворах вода нередко является одним из реагирующих веществ. Обычно вода как растворитель находится в большом избытке по отношению к другим реагирующим веществам. В этих условиях изменением концентрации воды в растворе при прохождении химической реакции можно пренебречь. Если принять концентрацию воды постоянной, то её целесообразно включить в величину K_c .

С учетом сказанного для реакции



константа равновесия

$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}.$$

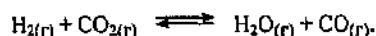
Концентрация воды не входит в выражение константы равновесия.

Представление о состоянии химического равновесия и понятие константы равновесия играют исключительно важную роль в химии. Если фактическое отношение концентраций продуктов реакции и реагентов в их смеси (Q_c) не равно константе равновесия (K_c), то между веществами может произойти взаимодействие (т.е. химическая реакция в прямом или обратном направлении), которое будет продолжаться до тех пор, пока не наступит состояние химического равновесия. Равновесие – это предел, до которого может идти химическая реакция. Если оказалось так, что концентрации продуктов и реагентов в смеси изначально соответствуют их равновесным значениям, то в системе сразу же установится состояние динамического равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций будут равными друг другу.

Значения констант равновесия используют также при вычислении равновесных концентраций реагирующих веществ. Поскольку состояние равновесия – предел для прохождения реакции, то равновесные концентрации продуктов реакции характеризуют предельный выход реакции.

Рассмотрим некоторые простые примеры расчетов, связанные с химическим равновесием.

Пример 3.21. Рассмотрим химическую реакцию



При 1120 °С установилось равновесие реакционной смеси. Значения равновесных концентраций веществ следующие:

$$[\text{H}_2] = 0,01 \text{ M}, \quad [\text{CO}_2] = 0,01 \text{ M}, \quad [\text{CO}] = 0,01 \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = 0,02 \text{ M}.$$

Вычислим величину K_c .

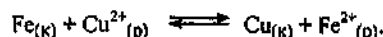
Решение. Система гомогенная. Составим выражение константы равновесия, подставим в него известные величины и произведём вычисление.

$$K_{c,1120^\circ\text{C}} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{[0,01] \cdot [0,02]}{[0,01] \cdot [0,01]} = 2.$$

Комментарий. Высокие значения K_c свидетельствуют о том, что равновесие реакционной смеси устанавливается при избытке продуктов по сравнению с реагентами и, следовательно, реакция более полно идёт в прямом направлении. Именно при высоких значениях K_c числитель отношения больше знаменателя.

В данном примере $K_c = 2$, т.е. величина небольшая, но в условиях равновесия при 1120 °С некоторый избыток продуктов реакции по сравнению с реагентами достигается. При другой температуре результат может быть иным, т.к. K_c будет иметь другое значение.

Пример 3.22. Рассмотрим реакцию



Для неё известна величина $K_{c,25^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{26}$. Определим, пойдёт ли реакция, если исходные концентрации следующие: $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-10} \text{ М}$ и $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ М}$.

Решение. Вычислим величину Q_c и сравним её с величиной K_c .

$$Q_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,1}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^9.$$

Вывод: $Q_c < K_c$, и реакция пойдёт в прямом направлении.

Комментарий. Если величина $Q_c < K_c$, то концентрации продуктов реакции (числитель отношения) ниже, чем в равновесном состоянии, а концентрации реагентов (знаменатель отношения), наоборот, выше. Следовательно, для достижения равновесия реакционной смеси реакция должна идти в прямом направлении.

Соотношение величин Q_c и K_c определяет направление химических реакций, что позволяет сформулировать вывод в общей форме:

если $Q_c < K_c$, то реакция идёт в *прямом направлении*;

если $Q_c > K_c$, то реакция идёт в *обратном направлении*;

если $Q_c = K_c$, то реакционная смесь находится в *состоянии химического равновесия*.

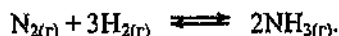
Величина K_c характеризует полноту прохождения химической реакции до достижения ею химического равновесия. Если K_c не очень сильно отличается от единицы, то химическое равновесие устанавливается при низком выходе продуктов реакции. Для повышения их выхода приходится целенаправленно изменять условия: концентрации веществ, давление, температуру. Выбор этих условий проводится в соответствии с *принципом Ле Шателье*.

Общая формулировка *принципа Ле Шателье* следующая: *если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, воздействовать извне, изменяя какой-либо из параметров (концентрацию, давление или температуру), определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет влияние произведенного воздействия*. Положение равновесия также сместится в направлении ослабления эффекта внешнего воздействия.

Далее рассмотрим на конкретных примерах применение принципа Ле Шателье для определения направления сдвига химического равновесия.

Роль концентрации веществ можно проанализировать, руководствуясь соотношением между Q_c и K_c .

Рассмотрим реакцию



Для нее концентрационная константа равновесия

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ при } 525^\circ\text{C}.$$

Поскольку $K_c < 1$, то при химическом равновесии концентрации реагентов выше, чем продуктов реакции.

Введем в равновесную смесь реагирующих веществ дополнительное количество N_2 . Исходя из выражения

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3},$$

следует ожидать уменьшения величины Q_c по сравнению с K_c . При $Q_c < K_c$ реакция пойдет в прямом направлении, т.е. необходимо понизить концентрацию реагентов (знаменатель отношения) и повысить концентрацию продуктов реакции (числитель отношения). Реакция прекращается, когда будет достигнуто новое состояние химического равновесия. Переход от одного состояния химического равновесия к другому интерпретируется как *сдвиг химического равновесия*.

Если в систему ввести дополнительно NH_3 , т.е. продукт реакции, то устанавливается соотношение $Q_c > K_c$ и химическое равновесие сдвигается в сторону обратной реакции.

Пример 3.23. Рассмотрим химическое равновесие



Определим равновесные концентрации NH_3 для двух равновесных смесей:

1. $[\text{N}_2] = 0,1 \text{ M}$ и $[\text{H}_2] = 0,1 \text{ M}$.
2. $[\text{N}_2] = 1,0 \text{ M}$ и $[\text{H}_2] = 0,1 \text{ M}$.

Во втором варианте концентрация N_2 в равновесной смеси увеличена. $K_c = 6,0 \cdot 10^{-2}$ при 525°C .

Решение. Составим выражение для K_c , подставим в него известные величины, и произведем вычисления.

Первый вариант химического равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = 6,0 \cdot 10^{-2},$$

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{(0,1) \cdot (0,1)^3} = 6,0 \cdot 10^{-2}, \text{ откуда } [\text{NH}_3] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Второй вариант химического равновесия:

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{(1,0) \cdot (0,1)^3} = 6,0 \cdot 10^{-2}, \text{ откуда } [\text{NH}_3] = 7,7 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Вывод. При увеличении в равновесной смеси концентрации N_2 (реагента) повышается концентрация NH_3 (продукта реакции).

Роль давления. Влияние давления на химическое равновесие может проявляться в том случае, когда хотя бы один из участников реакции является газообразным веществом. Конечно, сказанное относится и к системам, где весь набор реагирующих веществ – газы. Для веществ в конденсированном состоянии (жидкости, твердые вещества) влиянием давления пренебрегают.

Изменение давления можно связать с изменением концентрации вещества. Согласно законам идеальных газов (см. раздел 4.2) соблюдается пропорциональность

$$P \propto \frac{1}{V} \propto \frac{n}{V},$$

где P – давление газа; V – объем газа; n – число молей газа; $\propto$ – знак пропорциональности.

Применим эти зависимости для предсказания направления сдвига химического равновесия под влиянием изменения давления при синтезе аммиака:



При сжатии реакционной смеси газов в 10 раз (например в сосуде с поршнем) её объем уменьшается в 10 раз, а давление возрастает во столько же раз. Отразим эти изменения в выражении Q_c .

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}; \quad Q_c = \frac{[10 \text{ NH}_3]^2}{[10 \text{ N}_2] \cdot [10 \text{ H}_2]^3} = \frac{1}{10^2} K_c.$$

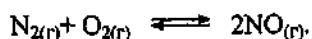
Ранее было показано, что в условиях, когда $Q_c < K_c$, концентрация реагентов выше равновесной и химическое равновесие сдвигается в направлении прямой реакции. Направление сдвига равновесия при изменении общего давления зависит от соотношения числа молей газов в левой и правой частях уравнения. Так, в уравнении реакции синтеза аммиака 4 моль газов в левой части и 2 моль в правой части. При увеличении общего давления равновесие сдвигается в сторону меньшего числа молей газов. В других реакциях может быть иной порядок распределения молей газов в уравнении и будет другой результат влияния давления на сдвиг химического равновесия. Например, в уравнении реакции



1 моль газа в левой части и 2 моль в правой части. Нетрудно показать, что повышение общего давления в этом случае приведёт к соотношению $Q_c > K_c$ и химическое равновесие сместится в сторону обратной реакции.

Если в уравнении химической реакции число молей газов одинаково в обеих частях, то изменение давления не скажется на состоянии химического равновесия.

Пример такой ситуации:



Если все реагирующие вещества находятся в конденсированном состоянии, то изменение давления также не скажется на составе реакционной смеси.

Упрощенно можно сказать, что увеличение общего давления приводит к сдвигу химического равновесия в том направлении по уравнению реакции, где меньше молей газообразных веществ. Таким путём система при уменьшении своего объема стремится ограничиться меньшим количеством газа. При уменьшении общего давления обнаруживается противоположный эффект.

Температура широко используется для управления скоростью реакций и химическим равновесием. Прежде всего, достигается повышение скорости реакций с увеличением температуры, что сокращает время, необходимое для достижения химического равновесия. Далее, температура влияет на величину константы равновесия. Принцип Ле Шателье позволяет предсказывать направление сдвига равновесия в зависимости от знака теплового эффекта реакции.

Если в результате реакции происходит выделение теплоты q , то реакцию называют *экзотермической*, а если при реакции идет поглощение теплоты, то её называют *эндотермической*.

Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры химическое равновесие сдвигается в сторону той реакции, прямой или обратной, которая происходит с поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции.

Так, реакция синтеза аммиака является экзотермической:



Поэтому повышение температуры приведёт к сдвигу равновесия в сторону обратной реакции, которая будет эндотермической.

Несмотря на отрицательное влияние температуры на полноту прохождения экзотермической реакции, синтез аммиака производят при температурах около 450 °С. Именно при этой температуре лучше работает катализатор.

Катализаторы не влияют на состав равновесной реакционной смеси, но ускоряют реакции, что сокращает время, необходимое для достижения химического равновесия.

Оптимальный режим синтеза аммиака следующий: использование катализатора (для повышения скорости реакции), температура увеличена до 450 °С (для повышения скорости реакции), давление поднято с помощью компрессоров до 600 атм и выше (для повышения выхода реакции), непрерывная подача реагентов – N_2 и H_2 , и выведение продукта реакции – NH_3 . Современная аппаратура позволяет сжижать NH_3 и таким путём обеспечивает его удаление из смеси продуктов реакции. Непрореагировавшие $\text{N}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_{2(\text{г})}$ возвращают в начало процесса.

Пример 3.24. С помощью принципа Ле Шателье предскажем, при каких условиях лучше осуществлять реакцию



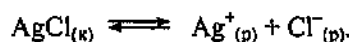
чтобы повысить выход CO, который используется в качестве газообразного топлива.

Решение. Выход CO увеличится, если в реакционной смеси повысить концентрацию CO_2 , что приведёт к соотношению $Q_c < K_c$. Уменьшение общего давления газовой смеси вызовет сдвиг химического равновесия в сторону прямой реакции, т.к. в правой части уравнения 2 моль газа, а в левой – 1 моль газа. Реакция эндотермическая ($-Q$), и повышение температуры будет способствовать более полному её прохождению.

Вывод. Повышению выхода CO будут способствовать следующие условия: увеличение концентрации CO_2 , уменьшение общего давления, повышение температуры.

3.11. Производство растворимости

Если малорастворимое ионное соединение, например соль AgCl , поместить в воду, то оно начнет частично растворяться, а растворенная часть соли – диссоциировать на ионы. В растворе появятся ионы Ag^+ и Cl^- . По мере накопления ионов в растворе усиливается обратный процесс – их ассоциация и осаждение соли на поверхности оставшихся нерастворенными кристалликов. В конечном итоге устанавливается равновесие:



Раствор становится насыщенным, и концентрации ионов Ag^+ и Cl^- остаются постоянными во времени. Устанавливается химическое равновесие. Составим выражение концентрационной константы химического равновесия:

$$K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Мы знаем, что концентрация конденсированной фазы $\text{AgCl}_{(\text{к})}$ (концентрация в объеме самого твердого тела) остается постоянной при растворении и поэтому включается непосредственно в величину константы равновесия K_c . Это положение остается справедливым независимо от количества соли, оставшейся в нерастворенном состоянии. Поскольку константа равновесия – величина постоянная (при постоянной T), то и произведение концентраций ионов в правой части уравнения тоже является постоянной величиной. Оно названо **произведением растворимости** (ПР).

Составим выражение произведения растворимости для хлорида серебра:

$$\text{ПР}_{(\text{AgCl})} = K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Для реакции в общем виде:

$$M_m A_{n(\text{к})} = m M^{n+}_{(\text{р})} + n A^{m-}_{(\text{р})}, \quad (3.5)$$

выражение произведения растворимости приобретает форму

$$\text{ПР}(M_m A_n) = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n. \quad (3.6)$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого ионного соединения произведение концентраций его ионов при данной температуре есть величина постоянная, называемая **произведением растворимости**.

Если в химическую формулу соединения входят стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы, то согласно уравнению (3.5) концентрации ионов берут в степени, соответствующей их стехиометрическим коэффициентам.

Пример: $\text{PR}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$.

Значения ПР для некоторых малорастворимых ионных соединений (соли, гидроксиды металлов) как безразмерные величины приведены в приложении 12. Подобно константе скорости и константе равновесия величина ПР зависит от температуры. В справочной литературе приводят значения ПР, обычно определённые при 25 °С.

Для малорастворимых соединений произведение растворимости имеет низкие значения.

Так, $\text{PR}(\text{CaF}_2) = 3,4 \cdot 10^{-11}$. Такое число удобнее записать в логарифмической форме:

$$\text{pPR}(\text{CaF}_2) = -\log(3,4 \cdot 10^{-11}) = -\log(1,0 \cdot 10^{-10,53}) = 10,53,$$

где pPR – показатель произведения растворимости.

В справочной литературе для CaF_2 можно встретить следующие значения:

$$\text{PR}(\text{CaF}_2) = 3,4 \cdot 10^{-11} \quad \text{или} \quad \text{pPR}(\text{CaF}_2) = 10,53.$$

В таких же формах приводятся значения ПР и для других соединений.

Вычисления на основе произведения растворимости проиллюстрируем конкретными примерами. Но начнем с некоторых *общих требований*, которые регламентируют условия использования этой величины.

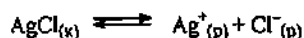
Применение величин ПР ограничивается категорией малорастворимых сильных электролитов. Это означает, что соединение в насыщенном растворе должно полностью распадаться на ионы. Ионы соединения в растворе не должны участвовать во вторичных реакциях. И, наконец, концентрации ионов соединения должны оставаться низкими. Если вещество хорошо растворимо, например NaCl , то представления о произведении растворимости распространять на него нельзя.

Пример 3.25. Определим молярную концентрацию ионов Ag^+ и Cl^- в насыщенном растворе AgCl при 25 °С.

Решение. Составим выражение произведения растворимости для AgCl и выпишем из справочной таблицы (приложение 12) значение $\text{PR}(\text{AgCl})$ при 25 °С.

$$\text{PR}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

Согласно уравнению реакции



в растворе образуется равное количество ионов Ag^+ и Cl^- . Поэтому можно записать:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x.$$

Отсюда

$$x = \sqrt{\text{PR}(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

$$\text{Ответ: } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

Пример 3.26. Определим молярную концентрацию ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 25°C .

Решение. Применим ту же методику расчетов, которая рассмотрена в примере 3.25.

$$\text{ПР}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 1,3 \cdot 10^{-26}$$

Растворение происходит в соответствии с уравнением реакции



Для дальнейшего вычисления полезно применить факторы пересчета. Запишем их согласно уравнению реакции:

$$\frac{3 \text{ моль } \text{Ca}^{2+}}{1 \text{ моль } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \quad \text{и} \quad \frac{2 \text{ моль } \text{PO}_4^{3-}}{1 \text{ моль } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$$

Отсюда следует, что если растворилось x моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, то в растворе образуется $3x$ моль ионов Ca^{2+} и $2x$ моль ионов PO_4^{3-} . Запишем это в форме уравнения:



С учетом введенных обозначений, опустив единицы измерения, можно составить выражение произведения растворимости:

$$\text{ПР}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 (2x)^2 = 108x^5$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]}{108}} = \sqrt[5]{\frac{1,3 \cdot 10^{-26}}{108}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде при 25°C составляет $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Вычислим концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в растворе:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ М} = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ М} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

Ответ: $[\text{Ca}^{2+}] = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ и $[\text{PO}_4^{3-}] = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Пример 3.27. Сопоставим сульфиды – MnS , CuS , ZnS и PbS – по их растворимости в воде при 25°C .

Решение. Для каждого соединения выпишем из справочной таблицы (приложение 12) значения ПР:

	MnS	CuS	ZnS	PbS
ПР, 25°C	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$8,5 \cdot 10^{-36}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$	$2,7 \cdot 10^{-27}$

Растворимость этих соединений, как и их молярная концентрация в насыщенном растворе, выражается одинаковым соотношением $x = \sqrt{\text{ПР}}$. Поэтому можно, не производя вычислений, расположить сульфиды в последовательность в соответствии с понижением их растворимости:



Судя по значениям ПР, сульфиды существенно различаются по растворимости.

Пример 3.28. Сопоставим различные соли серебра – AgCl , AgBr , AgI , Ag_2CrO_4 и Ag_2S – по их растворимости в воде при 25°C . Определим концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе каждой соли.

Решение. Для каждой соли серебра выпишем из справочной таблицы (приложение 12) значения ПР.

	AgCl	AgBr	AgI	Ag ₂ CrO ₄	Ag ₃ PO ₄	Ag ₂ S
ПР, 25 °С	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$

Поскольку соли серебра имеют разный состав, то их растворимость нельзя сравнивать по величине ПР. Необходимо вычислить растворимость каждой соли, используя методику, изложенную в примере 3.25:

$$\text{Растворимость AgCl} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л,}$$

$$\text{Растворимость AgBr} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л,}$$

$$\text{Растворимость AgI} = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-17}} = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л,}$$

$$\text{Растворимость Ag}_2\text{CrO}_4 = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л,}$$

$$\text{Растворимость Ag}_3\text{PO}_4 = \sqrt[4]{\frac{1,8 \cdot 10^{-18}}{27}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л,}$$

$$\text{Растворимость Ag}_2\text{S} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-49}}{4}} = 3,4 \cdot 10^{-17} \text{ моль / л.}$$

Ряд солей серебра в порядке понижения их растворимости в воде при 25 °С следующий:



Концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе каждой соли можно вычислить, если растворимость умножить на фактор пересчета. В данном случае он численно равен числу атомов серебра в формуле соли. Вычислим эти значения для ионов Ag^+ применительно к каждой соли. Результаты вычисления выпишем под формулами солей:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{Ag}_3\text{PO}_4 > \text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI} > \text{Ag}_2\text{S} \\ [\text{Ag}^+], \text{ моль/л} & 1,3 \cdot 10^{-4} & 4,8 \cdot 10^{-5} & 1,3 \cdot 10^{-5} & 8,8 \cdot 10^{-7} & 9,2 \cdot 10^{-9} & 6,8 \cdot 10^{-17} \end{array}$$

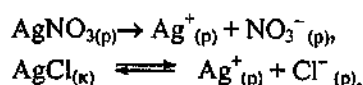
Концентрация ионов Ag^+ понижается слева направо по ряду солей. Наиболее полное осаждение ионов Ag^+ из раствора происходит в форме Ag_2S . Согласно вычисленной величине в растворе остается лишь $6,8 \cdot 10^{-17} \text{ моль Ag}^+/\text{л}$.

Влияние общего иона. Особый случай представляет растворимость малорастворимых соединений в условиях, когда проявляется эффект общего иона.

До сих пор обсуждалась растворимость малорастворимых ионных соединений в чистой воде. Это означает, что в их растворе нет других ионов, кроме тех, которые входят в состав растворяемого соединения. Возникает вопрос, а как повлияет на растворимость соединения общий с ним ион, т.е. ион, аналогичный входящему в состав соединения и заранее введенный в раствор?

Сразу же следует обратить внимание на различие между произведением растворимости и растворимостью соли или другого малорастворимого ионного соединения. Величина ПР является постоянной для данной соли при заданной температуре. Но растворимость соли может быть различной в зависимости от состава раствора, в который помещена соль. Проанализируем причины этого явления.

Рассмотрим пример растворения соли AgCl в растворе AgNO_3 . Исходная концентрация AgNO_3 в растворе 0,10 М. Нитрат серебра как сильный электролит полностью диссоциирует на ионы в растворе, а хлорид серебра – в пределах растворенной части. Рассматриваемые процессы выражаются уравнениями реакций:



Равновесие наступает только для второй из этих реакций. Поскольку в равновесии не участвуют ионы NO_3^- , их исключим из дальнейшего рассмотрения.

Общим является ион Ag^+ , и он безусловно будет влиять на равновесие второй реакции.

При растворении AgCl в чистой воде выполняется равенство $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ и справедлива зависимость

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x \cdot x.$$

Поскольку исходная концентрация ионов серебра в растворе $[\text{Ag}^+]_0 = 0,10 \text{ M}$, то содержание AgCl в растворе в присутствии AgNO_3 понизится и выражение для $\text{ПР}(\text{AgCl})$ приобретает вид

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = \{[\text{Ag}^+]_0 + x\} \cdot x.$$

Ранее было показано (см. пример 3.25), что в случае AgCl величина x очень небольшая и ею можно пренебречь в сумме $[\text{Ag}^+]_0 + x$. Тогда предыдущее выражение упрощается:

$$x = \frac{\text{ПР}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]_0} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,10} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.}$$

Вычисленное значение x характеризует концентрацию ионов Cl^- в равновесном растворе. Ионы Cl^- появляются в растворе только за счет растворения AgCl . Поэтому их молярная концентрация отражает растворимость AgCl . Отсюда растворимость AgCl в $0,10 \text{ M}$ растворе AgNO_3 при 25°C соответствует $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$ Ранее было показано, что в чистой воде растворимость AgCl достигает $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$ Растворимость соли понизилась в присутствии общего иона.

Очевидно, можно достигнуть и *обратного влияния общего иона* на растворимость малорастворимого ионного соединения. Так, если понизить концентрацию ионов Ag^+ в растворе, например за счет комплексообразования, то растворимость $\text{AgCl}_{(к)}$ возрастет.

Осаждение малорастворимого ионного соединения из водного раствора. По аналогии с произведением растворимости введём понятие – *произведение концентраций ионов* соли Q . Так, для соли AgCl

$$Q(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

В это выражение включены концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в исходном растворе вместо равновесных значений концентраций, входящих в выражение произведения растворимости. Ранее мы рассматривали возможность предсказания направления химических реакций путём сопоставления величин отношения концентраций Q_c и константы равновесия K_c (см. раздел 3.10). Проведём в данном случае аналогичное сопоставление величин Q_c и ПР , т.к. $\text{ПР} \equiv K_c$. Получим общие правила:

если $Q < \text{ПР}$, то осадок не образуется;
 если $Q > \text{ПР}$, то осадок образуется и осаждение будет происходить до тех пор, пока это соотношение сохраняется;
 если $Q = \text{ПР}$, то образуется насыщенный раствор.
 Обратимся к конкретному примеру.

Пример 3.29. Произойдет ли образование осадка AgCl , если к раствору, содержащему ионы Ag^+ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ М}$, добавлена соль NaCl и её концентрация в растворе достигла $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.

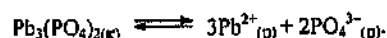
Решение. Вычислим величину Q для ионов Ag^+ и Cl^- в растворе:

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-11} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-13}$$

Известно, что $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ М}$. Поскольку $Q < \text{ПР}$, то осаждение AgCl не происходит.

Пример 3.30. Произойдет ли образование осадка $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, если смешаны два раствора: $200,0 \text{ мл } 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $500,0 \text{ мл } 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ М } \text{Na}_3\text{PO}_4$.

Решение. Составим уравнение химической реакции, позволяющее записать выражение для Q :



Тогда

$$Q = [\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Вычислим исходные концентрации ионов Pb^{2+} и PO_4^{3-} в смешанном растворе и подставим их значения в выражение для Q . Объем смешанного раствора $200,0 \text{ мл} + 500,0 \text{ мл} = 700,0 \text{ мл}$.

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{200,0 \text{ мл} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{700,0 \text{ мл}} = 0,30 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{500,0 \text{ мл} \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{700,0 \text{ мл}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Вычислим значение Q :

$$Q = [0,30 \cdot 10^{-3}]^3 \cdot [1,4 \cdot 10^{-3}]^2 = 5,3 \cdot 10^{-15}.$$

Известно, что $\text{ПР}[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2] = 1 \cdot 10^{-54}$. Поскольку $Q > \text{ПР}$, то осадок $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ выделится из раствора. Реакция пойдет в обратном направлении (см. уравнение реакции).

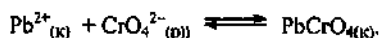
Пример 3.31. В 200 мл раствора содержатся одновременно ионы Ba^{2+} и Pb^{2+} , концентрации этих ионов составляют $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ соответственно. Задача состоит в том, чтобы разделить барий и свинец, используя $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствор K_2CrO_4 . Необходимо вычислить объем раствора K_2CrO_4 , который следует добавить к раствору смеси катионов, при этом только один вид ионов должен перейти в осадок, а другой нужно сохранить в растворе.

Решение. Для решения задачи используем значения ПР солей, которые могут образоваться при добавлении K_2CrO_4 к раствору смеси катионов.

$$\text{ПР}(\text{BaCrO}_4) = 8,5 \cdot 10^{-11} \text{ и } \text{ПР}(\text{PbCrO}_4) = 2,0 \cdot 10^{-16}.$$

Формулы солей включают в себя одинаковое число ионов, и сразу же можно определить, что в первую очередь из раствора осаждается PbCrO_4 . Следовательно, в раствор смеси катионов нужно ввести столько K_2CrO_4 , чтобы хватило для осаждения PbCrO_4 и в то же время сохранилось соотношение $Q(\text{BaCrO}_4) \leq \text{ПР}(\text{BaCrO}_4)$.

Осаждение происходит в соответствии с уравнением реакции



Факторы пересчета: 1 моль Pb^{2+} / 1 моль PbCrO_4 и 1 моль CrO_4^{2-} / 1 моль PbCrO_4 .

Вычислим количество K_2CrO_4 , необходимое для осаждения PbCrO_4 из 200,0 мл $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}$.

$$\begin{aligned} \text{Количество } \text{K}_2\text{CrO}_4 &= \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль } \text{Pb}^{2+}}{1 \text{ л}} \cdot 200,0 \text{ мл} \cdot \frac{1 \text{ моль } \text{K}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ моль } \text{Pb}^{2+}} \times \\ &\times \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Объем раствора } \text{K}_2\text{CrO}_4 &= 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль } \text{K}_2\text{CrO}_4 \times \\ &\times \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{K}_2\text{CrO}_4 / \text{ л}} \cdot \frac{1000 \text{ мл}}{1 \text{ л}} = 20,0 \text{ мл.} \end{aligned}$$

При осаждении ионов Pb^{2+} в виде PbCrO_4 следует ожидать их частичного сохранения в растворе за счет растворимости хромата свинца. Поставим задачу понизить равновесную концентрацию ионов Pb^{2+} в растворе путём введения в него дополнительного количества ионов CrO_4^{2-} , не нарушая соотношение $Q(\text{BaSO}_4) \leq \text{ПР}(\text{BaCrO}_4)$. Вычислим допустимую добавку реагента K_2CrO_4 .

$$\text{ПР}(\text{BaCrO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 8,5 \cdot 10^{-11}.$$

Отсюда равновесная концентрация ионов CrO_4^{2-}

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{ПР}(\text{BaCrO}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{8,5 \cdot 10^{-11}}{5,0 \cdot 10^{-5}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Вычислим, какое количество K_2CrO_4 нужно добавить к раствору, объем которого 200,0 мл + 20,0 мл, чтобы достигнуть концентрации $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

$$\begin{aligned} \text{Количество } \text{K}_2\text{CrO}_4 &= \frac{1,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль } \text{K}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ л}} \cdot (200,0 \text{ мл} + 20,0 \text{ мл}) \times \\ &\times \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль.} \end{aligned}$$

$$\text{Объем раствора } \text{K}_2\text{CrO}_4 = \frac{3,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль } \text{K}_2\text{CrO}_4}{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{K}_2\text{CrO}_4 / \text{ л}} \times \frac{1000 \text{ мл}}{1 \text{ л}} = 3,7 \cdot 10^{-1} \approx 0,4 \text{ мл.}$$

Общий объем раствора $\text{K}_2\text{CrO}_4 = 20,0 \text{ мл} + 0,4 \text{ мл} = 20,4 \text{ мл}$.

Сформулируем ещё один вопрос: какова доля ионов Pb^{2+} , оставшихся в растворе после введения в него 20,4 мл раствора K_2CrO_4 , по сравнению с чистым насыщенным раствором PbCrO_4 ?

Поскольку в данных условиях достигается равенство $Q(\text{BaSO}_4) = \text{ПР}(\text{BaCrO}_4)$, то равновесная концентрация ионов CrO_4^{2-} в растворе

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt{\text{ПР}(\text{BaCrO}_4)} = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-11}} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Отсюда

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{PbCrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{2 \cdot 10^{-16}}{9,3 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ M.}$$

Определим долю ионов Pb^{2+} , оставшихся в растворе после осаждения PbCrO_4 .

$$\text{Доля ионов Pb}^{2+} \text{ в растворе} = \frac{2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л} \cdot 220 \text{ мл} \cdot \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}}}{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 200 \text{ мл} \cdot \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}}} = 4 \cdot 10^{-8}.$$

Следовательно, достигается весьма полное осаждение ионов Pb^{2+} из раствора, в то время как ионы Ba^{2+} почти полностью остаются в растворе*.

Таким образом, расчеты показывают, что можно достигнуть хорошего разделения ионов Pb^{2+} и Ba^{2+} путём их раздельного осаждения из раствора. Вначале проводят достаточно полное осаждение ионов Pb^{2+} из раствора в форме PbCrO_4 , затем дополнительно добавляют раствор Na_2CrO_4 или другого реагента и осаждают ионы Ba^{2+} .

Пример 3.32. В растворе одновременно содержатся две соли: $0,050 \text{ M NaCl}$ и $0,010 \text{ M K}_2\text{CrO}_4$. В него постепенно вливают другой раствор: $0,010 \text{ M AgNO}_3$. Подтвердим расчетами, что эту процедуру можно использовать как метод титрования с целью определения концентрации в растворе ионов Cl^- , если известна концентрация ионов Ag^+ в растворе-титранте. Примем во внимание разные цвета осадков: AgCl белый, Ag_2CrO_4 красный. При расчетах пренебрегаем влиянием разбавления раствора в ходе титрования на долю растворенной соли AgCl .

Решение. Используем справочные значения PР : $\text{PР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ и $\text{PР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$. Вычислим равновесные значения $[\text{Ag}^+]$ для насыщенного раствора каждой соли.

$$[\text{Ag}^+](\text{для AgCl}) = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,050} = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ M},$$

$$[\text{Ag}^+](\text{для Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{0,010}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Сопоставляя результаты расчета, приходим к выводу об очередности осаждения солей из раствора: в первую очередь будет осаждаться AgCl и лишь затем Ag_2CrO_4 . Осаждение Ag_2CrO_4 начнется лишь тогда, когда концентрация ионов Ag^+ в растворе достигнет $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Определим долю ионов Cl^- , которые будут выделены в осадок при достижении указанной концентрации ионов Ag^+ в растворе.

Концентрация ионов Cl^- в растворе в конце титрования

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{PР}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Концентрация ионов Cl^- в исходном растворе была $0,050 \text{ M}$. Определяем долю ионов Cl^- , перешедших в осадок при титровании ионами Ag^+ :

$$\text{Доля ионов Cl}^- = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} - 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}}{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}} = 0,998.$$

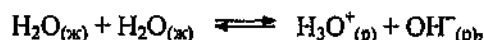
Высокая доля осажденных ионов Cl^- (99,8 %) позволяет сделать вывод о возможности определения их концентрации в растворе в присутствии ионов CrO_4^{2-} путем титрования раствором соли серебра. Появление красного осадка будет свидетельствовать об окончании титрования.

3.12. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Многие химические реакции в водных растворах протекают с участием ионов H_3O^+ и OH^- . Источником этих ионов является вода. Чистая вода имеет очень низкую

* За счет других механизмов возможен частичный захват ионов Ba^{2+} осадком PbCrO_4 .

электропроводность, что приближает её к неэлектролитам. Но в малой степени она испытывает *самоионизацию*. Сущность её выражается уравнением



где H_3O^+ – ионы *гидрония (гидроксония)*; OH^- – ионы *гидроксида*. Для условий, когда установилось химическое равновесие, составим выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}.$$

Самоионизация воды не приводит к существенному изменению её концентрации, и величину $[\text{H}_2\text{O}]$ можно принять за постоянную. Перенесём её в левую часть уравнения и получим произведение двух постоянных, которое обозначают символом $K_{\text{в}}$:

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_{\text{в}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \quad (3.7)$$

Равновесную величину произведения концентраций ионов $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ назвали *ионным произведением воды*.

Величина $K_{\text{в}}$ зависит от температуры. При 22°C $K_{\text{в}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

В чистой воде $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, что позволяет вычислить концентрацию каждого из этих ионов:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ М}.$$

Исходя из уравнения (3.7), получаем зависимости

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{или} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (3.8)$$

Отсюда при $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{OH}^-]$ можно вычислить концентрацию любого из этих двух ионов, зная концентрацию другого. Обычно принято задавать концентрацию ионов H_3O^+ .

Для более компактной формы записи ввели обозначение $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ или, в упрощенной форме, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. **pH (пэ аш) – водородный показатель – есть отрицательный десятичный логарифм равновесной концентрации ионов водорода.**

Например: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ и $\text{pH} = 7$.

При $\text{pH} = 7$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ М}$. Такой раствор называется *нейтральным*.

Обобщая, можно отметить:

при $\text{pH} < 7$ растворы *кислые*,

при $\text{pH} > 7$ растворы *основные (щелочные)*.

В целом шкала pH растворов включает в себя интервалы от 0 до 14.

Значения pH некоторых растворов, с которыми приходится иметь дело в жизни или в лабораторной практике, приведены на рис. 3.5.

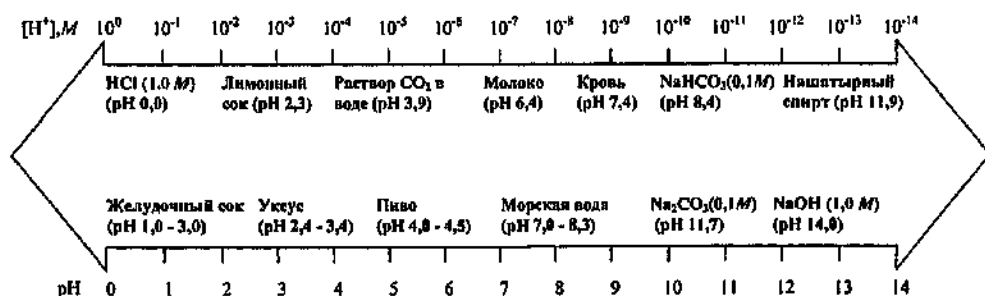


Рис.3.5. Значения pH некоторых растворов

При решении ряда задач удобно использовать гидроксильный показатель

$$pOH = -\log[OH^-].$$

После логарифмирования уравнения (3.7) получаем зависимость

$$pH = 14 - pOH,$$

которую удобно использовать для перевода pH в pOH и обратно.

Т а б л и ц а 3.2. Зависимость ионного произведения воды K_w от температуры

$T, ^\circ C$	K_w	pK_w
0	$0,12 \cdot 10^{-14}$	14,93
5	$0,18 \cdot 10^{-14}$	14,73
10	$0,29 \cdot 10^{-14}$	14,53
15	$0,45 \cdot 10^{-14}$	14,35
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$	14,17
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$	14,00
30	$1,47 \cdot 10^{-14}$	13,83
50	$5,48 \cdot 10^{-14}$	13,26

Если температура растворов отличается от $22^\circ C$, то величина K_w не будет равна $1,0 \cdot 10^{-14}$. Значения K_w при других температурах приведены в табл. 3.2. В неё включены также значения логарифмов $pK_w = \log K_w$.

Использование при расчетах значения $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ обычно становится некорректным, если температура растворов достигает $50^\circ C$ и выше или понижается до $10^\circ C$ и ниже.

Пример 3.33. Раствор $NaHCO_3$ ($0,1 M$) имеет pH 8,4. Определим в нем концентрацию ионов H^+ и OH^- .

Решение. Исходя из определения $pH = -\log[H^+]$, можно записать $[H^+] = \text{antilog}(-pH) = 10^{-pH}$.
Проведем вычисления.

$$[H^+] = 10^{-8,4} = 4,0 \cdot 10^{-9} M,$$

$$[OH^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-9}} = 2,5 \cdot 10^{-6} M.$$

Величину pH растворов измеряют с помощью приборов, которые называются pH-метрами.

Прибор измеряет разность потенциалов между двумя электродами, опущенными в раствор. Один из них – стеклянный электрод. Он представляет собой пористую мембрану, с одной стороны которой находится стандартный раствор, а с другой – раствор, в котором измеряют концентрацию ионов H^+ . Потенциал этого электрода зависит от разности концентраций ионов H^+ с обеих сторон мембраны. Второй электрод, в состав которого входят Hg и Hg_2Cl_2 (каломель), является электродом сравнения. Его потенциал остается постоянным, независимым от состава раствора, в который он помещен. Более подробные сведения об электродах и электродных потенциалах приведены в главе 10.

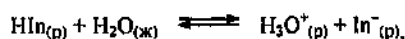
Для оценки величины pH растворов используют также индикаторы.

Индикаторы – это вещества, которые изменяют свой цвет в зависимости от того, в какой форме они находятся в растворе. В свою очередь, форма состояния индикатора в растворе определяется величиной pH. Перечень индикаторов и интервалы pH изменения их окраски даны в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.3. Некоторые кислотно-основные индикаторы и интервалы pH изменения их окраски

Название индикатора		Интервал pH перехода окраски	Окраска форм индикатора (кислой – основной)
тривиальное	химическое		
Тимоловый синий	Тимолсульфоталеин	1,2-2,8	Красная – желтая
Тропеолин ОО	4-Фениламиноазобензол-4-сульфокислота	1,3-3,3	Красная – желтая
Метиловый оранжевый	<i>p</i> -(<i>p</i> -Диметиламинофенилазо)бензолсульфокислота	3,1-4,4	Красная – оранжевая
Метиловый красный	<i>p</i> -Диметиламиноазобензол-2-карбоновая кислота	4,2-6,3	Красная – желтая
Лакмус	Азолитин (индофенол)	5,0-8,0	Красная – синяя
Бромтимоловый синий	Дибромтимолсульфоталеин	6,0-7,6	Желтая – синяя
Крезоловый	о-Крезолсульфоталеин	7,0-8,8	Желтая – пурпурная
Тимоловый синий	Тимолсульфоталеин	8,0-9,6	Желтая – синяя
Фенолфталеин	Фенолфталеин	8,2-10	Бесцветная – малиново-красная
Тимолфталеин	Тимолфтальид	9,3-10,5	Бесцветная – голубая

Допустим, что индикатор представляет собой слабую кислоту HIn и изменяет свою форму в водном растворе согласно уравнению



Окраска молекулярной и ионной форм разная. Так, фенолфталеин бесцветный в форме HIn и малиново-красный в форме In^- . Раствор с добавкой фенолфталеина при $pH < 8,0$ остается бесцветным. Изменение цвета происходит в диапазоне pH от 8,2 до 10. Лакмус имеет красную окраску в кислых растворах и синюю – в нейтральных. Окраска изменяется в интервале pH от 5,0 до 8,0.

Имея набор индикаторов, изменяющих окраску в разных интервалах pH, можно проводить оценку значений pH растворов по всей их шкале. Иногда набором индикаторов пропитывают специальную бумагу, которую и используют для оценки pH растворов. Сравнивают цвет смоченной индикаторной бумаги со шкалой цветов, на которой указаны значения pH.

Пример 3.34. Вычислим pH следующих растворов: 1) 0,01 M HNO₃ и 2) 0,1 M NaOH.

Решение. HNO₃ – сильная кислота, NaOH – сильное основание. Поэтому можно принять:

$$1) [H^+] = [HNO_3] = 0,01 M; 2) [OH^-] = [NaOH] = 0,1 M.$$

Отсюда:

$$1) pH = -\log[H^+] = -\log 0,01 = 2;$$

$$2) H^+ = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ или}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-13} = 13.$$

Другой вариант расчета для второго примера:

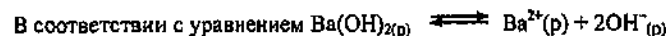
$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-1} = 1.$$

Отсюда

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13.$$

Пример 3.35. В 100 мл раствора содержится 0,60 г Ba(OH)₂. Вычислим pH этого раствора.

Решение. Молекулярная масса Ba(OH)₂ равна 137,3 г Ba(OH)₂ / моль Ba(OH)₂.



$$\text{фактор пересчета: } \frac{2 \text{ моль OH}^-}{1 \text{ моль Ba(OH)}_2}.$$

Составим уравнение для расчета, подставим в него известные величины и произведём вычисления.

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \frac{0,60 \text{ г Ba(OH)}_2}{100 \text{ мл}} \cdot \frac{1000 \text{ мл}}{1 \text{ л}} \cdot \frac{1}{137,3 \text{ г Ba(OH)}_2 / 1 \text{ моль Ba(OH)}_2} \times \\ &\times \frac{2 \text{ моль OH}^-}{1 \text{ моль Ba(OH)}_2} = 0,087 M = 8,7 \cdot 10^{-2} M. \\ pH &= -\log[H^+] = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{8,7 \cdot 10^{-2}} = -\log(1,2 \cdot 10^{-13}) = 12,9. \end{aligned}$$

Комментарий. Последовательность шагов при вычислении: определяем массу Ba(OH)₂ в 1 л раствора, затем число молей Ba(OH)₂ в 1 л раствора и число молей OH⁻ в 1 л раствора. Далее вычисляем pH.

Список рекомендуемой литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 558 с.
2. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1995. 219 с.
3. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. М.: Химия, 1985. 301 с.

4. Уэйт Н.Р. Химическая кинетика. Элементарный курс: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 80 с.

Вопросы к главе 3

- 3.1. Какие изменения в системе можно интерпретировать как химическую реакцию? Что выражают уравнением химической реакции? Что означают знаки $=$, $\rightleftharpoons$, $\rightarrow$, $\leftarrow$, которые используют в уравнениях химических реакций? Какую функцию выполняют стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций? Зачем необходимо указывать в уравнениях химических реакций фазовые состояния реагирующих веществ?
- 3.2. В чем заключается методика составления сбалансированных уравнений химических реакций?
- 3.3. Почему при составлении сбалансированного уравнения нельзя изменять формулы веществ по сравнению с теми, которые указаны в несбалансированном уравнении? Как обычно поступают, если в одной из частей уравнения реакции, протекающей в водном растворе, оказались «лишние» атомы водорода и кислорода?
- 3.4. Можно ли утверждать, что в сбалансированном уравнении химической реакции число атомов в составе реагентов равно числу атомов в продуктах реакции? Как применить закон сохранения массы веществ к химической реакции?
- 3.5. Какие выводы можно сделать относительно равенства или неравенства числа молей реагентов и продуктов реакции, общего числа молекул до и после реакции (на примере взаимодействия газообразных веществ), суммарных зарядов ионов в левой и в правой частях уравнения реакции? Выводы подтвердите примерами конкретных химических реакций.
- 3.6. Чем отличаются друг от друга реакции простого и двойного замещения? Приведите примеры реакций того и другого типа.
- 3.7. Приведите примеры реакций разложения сложных веществ на простые, которые при изменении условий удалось бы использовать как реакции синтеза?
- 3.8. Существуют ли разные пути классификации химических реакций? Какой путь классификации удобно использовать для реакций в водных растворах?
- 3.9. Поясните понятия «сильный электролит», «слабый электролит» и «неэлектролит». Предложите какую-либо экспериментальную методику для оценки силы электролита. Сопоставьте состояние одного и того же электролита в воде и в другом растворителе, молекулы которого неполярны.
- 3.10. Рассмотрите различие терминов «слабый электролит» и «слаборастворимое ионное соединение». Как можно охарактеризовать поведение в водном растворе вещества, которое называют малорастворимым сильным электролитом?

- 3.11. По аналогии с терминами «сильный электролит» и «слабый электролит» дайте определение терминам «слабая кислота», «сильная кислота», «слабое основание» и «сильное основание».
- 3.12. Рассмотрите наиболее важные способы выражения концентраций: молярной (молярность), моляльной (моляльность), массовой доли и молярной доли. В чем состоит различие между молярной и моляльной концентрациями, между массовой и молярной долями?
- 3.13. Можно ли выразить состав газовой смеси, например воздуха, посредством молярных или массовых долей? Как представить концентрацию какого-либо компонента в газовой смеси?
- 3.14. Составьте для конкретной реакции молекулярное, полное ионное и сокращенное ионное уравнения. При каких условиях сокращенное ионное уравнение полностью отражает сущность реакции?
- 3.15. Какой общий признак реакций осаждения следует из их сокращенных ионных уравнений?
- 3.16. Можно ли утверждать, что сокращенное ионное уравнение одинаково для любых реакций нейтрализации, выражающих взаимодействие сильной кислоты и сильного основания, а также то, что раствор, в котором смешаны их стехиометрические количества, становится нейтральным?
- 3.17. Что нового внесла протолитическая теория в представления о кислотах и основаниях по сравнению с ранее созданными теориями? Какова роль молекул растворителя (воды) в проявлении кислотных и основных свойств протолитов? Проявляют ли при этом кислотные или основные свойства молекулы самого растворителя?
- 3.18. Что представляют собой сопряженное основание и сопряженная кислота? Рассмотрите пары сопряженных кислот и оснований на примере конкретной протолитической реакции.
- 3.19. Какие протолиты являются амфолитами или амфипротонными веществами? Могут ли анионы полипротонных кислот проявлять свойства амфолитов?
- 3.20. Какова методика кислотно-основного титрования?
- 3.21. Дайте определение реакции гидролиза. Приведите примеры ионов, которые гидратируются в водных растворах, но не испытывают более глубоких превращений. Перечислите некоторые ионы, которые в водных растворах проявляют кислотные или основные свойства, составьте уравнения реакций, отражающие их гидролиз. Сформулируйте общие правила, которые позволяют предсказывать ионы, способные сохранять свое состояние в водных растворах, и ионы, склонные к реакциям гидролиза. Распространите эти правила на соли, т.е. на соединения, включающие в себя одновременно и катионы, и анионы.

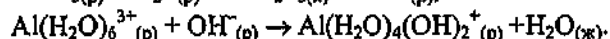
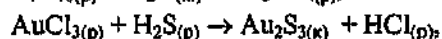
- 3.22. Какие малорастворимые в воде гидроксиды металлов называются амфотерными? Приведите пример амфотерного гидроксида, составьте уравнения реакций, подтверждающих его амфотерные свойства.
- 3.23. Составьте уравнение любой окислительно-восстановительной реакции. Выделите в ней окислитель и восстановитель. Составьте уравнения полуреакций для процессов окисления и восстановления. Предложите обобщенные определения окислителя и восстановителя.
- 3.24. Как проводят составление сбалансированных уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода электронного баланса. Примените этот метод для составления сбалансированного уравнения какой-либо окислительно-восстановительной реакции.
- 3.25. Сформулируйте основные правила составления уравнений окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с помощью метода ионно-электронного баланса. Покажите особенности составления сбалансированных уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в кислом, щелочном и нейтральном водных растворах. Примените эти правила для составления сбалансированных уравнений конкретных окислительно-восстановительных реакций.
- 3.26. Возможны ли окислительно-восстановительные реакции, в которых в качестве окислителя и восстановителя выступает одно и то же соединение? Какие окислительно-восстановительные реакции называются реакциями диспропорционирования?
- 3.27. Каким образом выражают скорость химической реакции? Можно ли выразить скорость химической реакции через изменение концентрации продуктов реакции вместо изменения концентрации реагентов? Для реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ справедливо соотношение $\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_4]}{\Delta t}$. Что означают коэффициент $\frac{1}{2}$ и знак «минус» в этом соотношении?
- 3.28. В чем состоит различие понятий «средней» и «истинной» скорости химической реакции?
- 3.29. Что выражает закон скорости и кинетическое уравнение реакции? Правильно ли утверждение о том, что константа скорости реакции не зависит от концентраций реагентов, но зависит от температуры?
- 3.30. Что означают понятия «частный порядок» и «общий порядок» реакции? Что характеризует молекулярность реакции? Если для какой-либо реакции известно, например, что она имеет второй порядок или что она бимолекулярна, то какая информация следует из этих определений? Почему порядок реакции и ее молекулярность для многих реакций не совпадают?
- 3.31. Какова зависимость скорости химических реакций от температуры? Что выражает температурный коэффициент скорости реакций и в каких пределах могут изменяться его значения?

- 3.32. Что означает понятие «энергия активации»? Каким образом в рамках теории активированного комплекса объясняют величину энергии активации? Что представляет собой разность энергий активации прямой и обратной реакций?
- 3.33. Как можно объяснить сильную зависимость скорости реакций от температуры? Как можно представить соотношение энергии частиц при соударении при разных температурах и энергии активации?
- 3.34. Как можно экспериментально определить значение энергии активации реакции? Как используют уравнение Аррениуса для обработки экспериментальных данных и вычисления величины E_a ?
- 3.35. Каким образом катализаторы влияют на скорость химических реакций? Какое различие между катализаторами и ингибиторами проявляется в отношении их влияния на скорость химических реакций.
- 3.36. Какое состояние системы называется химическим равновесием? Происходит ли в состоянии химического равновесия соударение и взаимодействие частиц реагентов и продуктов реакции? Что происходит с концентрациями реагентов и продуктов реакции, когда наступает состояние химического равновесия?
- 3.37. Как составляют математическое выражение константы химического равновесия? Какие особенности гетерогенных систем нужно учитывать при составлении выражения константы химического равновесия?
- 3.38. Сформулируйте правило Ле Шателье. Примените данное правило для объяснения направления сдвига химического равновесия конкретных химических реакций, раздельно покажите влияние на равновесие таких факторов, как концентрация реагентов или продуктов, давление в случае газообразных участников реакции, температура. Какова роль катализаторов при достижении системами состояния химического равновесия?
- 3.39. Что означает термин «произведение растворимости»? Является ли произведение растворимости константой равновесия? Зависит ли величина ПР от концентрации ионов в растворе, температуры? Почему применение произведения растворимости ограничивается категорией малорастворимых сильных электролитов?
- 3.40. Как использовать величину ПР малорастворимого ионного соединения для вычисления растворимости последнего? В чем различие между растворимостью малорастворимого электролита и концентрациями его ионов в растворе? Каковы особенности вычисления концентраций ионов, находящихся в растворе в равновесии с малорастворимым электролитом, формульная единица которого включает в себя более двух ионов?
- 3.41. В каких случаях можно сопоставлять соединения по их относительной растворимости, сравнивая непосредственно значения ПР этих соединений, и в каких случаях такая методика не позволяет сделать правильный вывод? Какие дополнительные вычисления выполняют, чтобы правильно расположить соединения относительно друг друга по растворимости?

- 3.42. Какое явление называют эффектом общего иона? Если в растворе в равновесии с малорастворимым электролитом находятся ионы двух видов, то возможно ли изменить концентрацию одного из них, увеличивая или уменьшая концентрацию другого?
- 3.43. Составьте уравнения самоионизации воды. Перейдите от него к выражению ионного произведения воды. Какое значение имеет K_w при 22 °C? Определите $[H^+]$ и $[OH^-]$ в воде, исходя из величины K_w .
- 3.44. Если в раствор дополнительно ввести ионы H^+ или OH^- , то какие вычисления, касающиеся концентраций этих ионов, можно произвести, исходя из величины K_w ?
- 3.45. Почему вместо $[H^+]$ введен водородный показатель pH? Какое соотношение выполняется между pH и $[H^+]$. В каких пределах может изменяться величина pH? Каковы значения pH кислых, нейтральных и щелочных растворов? Дайте оценку величины pH водных растворов некоторых веществ, которые окружают нас в быту. Можно ли по величине pH определить качество некоторых пищевых продуктов?
- 3.46. Как измеряют pH растворов? Почему некоторые вещества, которые используются в качестве кислотно-основных индикаторов, изменяют свою окраску в водных растворах при изменении pH? С помощью каких теоретических положений можно объяснить тот факт, что разные индикаторы изменяют свою окраску в разных интервалах pH?

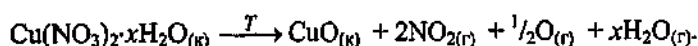
Задачи для самостоятельного решения к главе 3

- 3.47. Составьте сбалансированные уравнения следующих химических реакций:



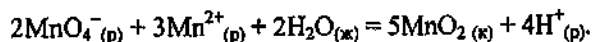
- 3.48. 1) Для реакции горения этанола $C_2H_5OH_{(ж)} + O_{2(r)} \rightarrow CO_{2(r)} + H_2O_{(r)}$ составьте сбалансированное уравнение. 2) При условии сжигания 10,000 г C_2H_5OH определите число молей каждого из веществ, вступивших в реакцию и выделившихся в результате реакции. 3) Вычислите минимальный объем воздуха (при нормальных условиях), который необходим для сжигания заданного количества этанола. Содержание O_2 в воздухе составляет 20,9436 молярных процента. 4) Вычислите число выделившихся в результате реакции горения молекул CO_2 и их число, приходящееся на 10^6 молекул других газов, составляющих воздух, если предположить, что указанное количество этанола сожгли в комнате объемом 60 м³. Поскольку расчеты касаются количества CO_2 , выделившегося в результате реакции, то содержание диоксида углерода в воздухе до реакции не рассматривается.

- 3.49. При прокаливании кристаллогидрата нитрата меди происходит реакция его разложения:



При разложении 7,27 г кристаллогидрата масса твердого вещества уменьшилась на 4,86 г. Установите формулу кристаллогидрата.

- 3.50. Реакция получения MnO_2 по одному из способов выражается сокращенным ионным уравнением:



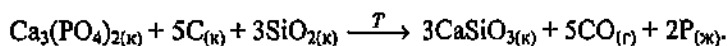
Вычислите массы KMnO_4 и $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 5,0 г MnO_2 .

- 3.51. Смесь метана и этана неизвестного состава, объем которого составлял 10,0 л (нормальные условия), сожгли в избытке кислорода. Газообразные продукты реакции пропустили через известковую воду, взятую в избытке, и получили осадок, масса которого составила 74,270 г. Вычислите молярные доли метана и этана в исходной смеси.

- 3.52. Смесь газов CO и O_2 неизвестного состава поместили в пространство под поршнем, который свободно перемещается при внешнем давлении воздуха 1 атм. После сжигания CO объем смеси газов под поршнем уменьшился на 26,0 %. Измерение объема газа произведено после достижения им состояния, соответствующего нормальным условиям. Вычислите молярную долю каждого газа в исходной смеси и процентный выход реакции окисления CO до CO_2 .

- 3.53. Стехиометрическую смесь этиленового углеводорода и водорода общим объемом 13,44 л пропустили над платиновым катализатором при температуре 200 °С. Объем газовой смеси уменьшился до 10,087 л. Объемы газов измеряли, когда они достигли состояния, соответствующего нормальным условиям. Масса продуктов реакции составила 7,70 г. Выход реакции достиг 75 % от теоретического. Вычислите молярную долю каждого газа в исходной смеси и определите формулу этиленового углеводорода.

- 3.54. Получение фосфора осуществляют в электрической печи, используя реакцию



Рассмотрим результаты некоторого производственного цикла. Шихта включала в себя 1000 кг $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 203 кг C и 615 кг SiO_2 . Произведите расчеты, чтобы ответить на следующие вопросы: а) какой реагент в шихте является лимитирующим; б) какое количество фосфора можно было бы получить при теоретическом выходе; в) каков практический выход фосфора, если по результатам анализа известно, что в твердом остатке (шлаке) содержание фосфора составляет 4,3 % по массе?

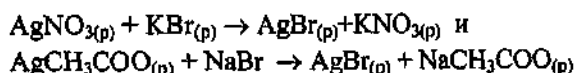
- 3.55. Приведены уравнения реакций:

- а) $2\text{KBr}_{(p)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightarrow 2\text{KCl}_{(p)} + \text{Br}_{2(ж)}$,
 б) $\text{AgNO}_{3(p)} + \text{KCl}_{(p)} \rightarrow \text{AgCl}_{(к)} + \text{KNO}_{3(p)}$,
 в) $\text{N}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NH}_{3(r)}$,
 г) $2\text{NO}_{2(r)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(r)}$,
 д) $\text{CuO}_{(к)} + \text{H}_{2(r)} \rightarrow \text{Cu}_{(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$,
 е) $\text{MgCl}_{2(p)} + 2\text{NaOH}_{(p)} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(к)} + 2\text{NaCl}_{(p)}$.

Отнесите каждую из них к одному из четырех рассмотренных типов неорганических реакций.

- 3.56. Даны примеры веществ: а) $\text{NaCl}_{(p)}$, б) $\text{K}_2\text{SO}_{4(к)}$, в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}$, г) $\text{CH}_3\text{COOH}_{(p)}$, д) $\text{C}_6\text{H}_6_{(ж)}$. Какие из них относятся к сильным или слабым электролитам, либо к неэлектролитам?
- 3.57. Составьте согласно табл. 3.1 формулы нескольких хорошо растворимых и малорастворимых сульфатов. К какой категории электролитов можно отнести каждое из этих соединений?
- 3.58. Вычислите молярность растворов: а) 3,55 г Na_2SO_4 в 0,250 л раствора; б) 1,25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора; в) 1,63 г Zn^{2+} в 25 мл раствора.
- 3.59. Какое количество вещества необходимо использовать для приготовления 100 мл 0,10 М раствора: а) NaHCO_3 , б) NaCH_3COO , в) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? Предложите методику приготовления таких растворов.
- 3.60. Какой объем исходного раствора каждого из нижеперечисленных веществ необходимо использовать для приготовления 0,010 М раствора в количестве 1,00 л? Заданы следующие исходные растворы веществ: а) 0,55 М HCl , б) 50,00 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в) «концентрированная» H_2SO_4 (18 М). П р и м е ч а н и е: в практических условиях «разбавленные» растворы H_2SO_4 обычно готовят, используя растворы кислоты промежуточной концентрации.
- 3.61. Какие количества кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды необходимо использовать для приготовления 250 г раствора соды, имеющего массовую долю соды 5,0 %.
- 3.62. Используя «концентрированную» HNO_3 (16 М), приготовили 1,00 л 0,50 М раствора этой кислоты. Вычислите объем «концентрированной» HNO_3 , необходимый для приготовления заданного раствора кислоты, и массовую долю HNO_3 в 0,50 М растворе, если известно, что такой раствор имеет плотность 1,015 г/см³ (20 °C).
- 3.63. Массовая доля HCl в «концентрированной» соляной кислоте составляет около 36 %. Плотность кислоты $\rho = 1,170$ г/см³. Вычислите молярность и моляльность кислоты.
- 3.64. Массовая доля $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в водном растворе составляет 40,0 %. Вычислите молярность и молярную долю спирта в этом растворе. Плотность раствора 0,931 г/см³ (25 °C).

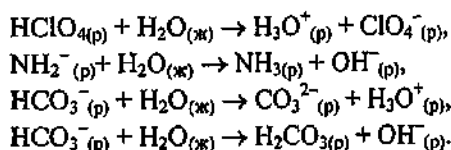
3.65. Подтвердите, что для реакций



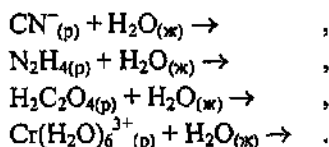
сокращенные ионные уравнения одинаковы.

3.66. С помощью каких реагентов можно осадить отдельно ионы SO_4^{2-} и PO_4^{3-} ? Для каждой реакции осаждения составьте молекулярное, полное ионное и сокращенное ионное уравнения.

3.67. В уравнении каждой из следующих реакций обозначьте кислоту, основание, сопряженную кислоту и сопряженное основание:



3.68. Завершите составление уравнений протолитических реакций, для которых известны реагенты:



Какие реагенты, исключая H_2O , можно отнести к кислотам, а какие – к основаниям?

3.69. Приведите уравнения реакций, которые подтверждают амфипротонные свойства ионов: HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- .

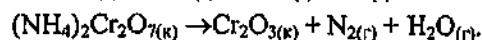
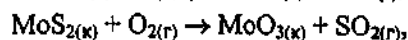
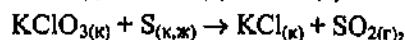
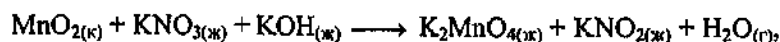
3.70. Концентрацию раствора H_2SO_4 определили с помощью кислотно-основного титрования. На титрование 25 мл раствора H_2SO_4 израсходовано 25 мл 0,10 М КОН. Вычислите: а) молярность раствора H_2SO_4 , б) молярность ионов H^+ в растворе кислоты.

3.71. Дан перечень ионов: K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , NO_2^- , Br^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Подразделите их на две группы по признаку устойчивости или склонности к гидролизу. Составьте уравнения реакций, подтверждающих гидролиз ионов второй группы.

3.72. В различных сосудах с водой растворены соли: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2S и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Какие из них могут подвергаться гидролизу и какие устойчивы к гидролизу? Укажите, в каком сосуде находится та или иная из перечисленных солей, если в первом сосуде раствор нейтральный, во втором – кислый, в третьем – щелочной. Составьте уравнения реакции гидролиза – молекулярное, полное ионное и сокращенное ионное – для каждой соли. Объясните, почему гидролиз многих солей в обычных условиях не идет до конца даже по первой ступени.

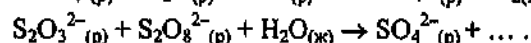
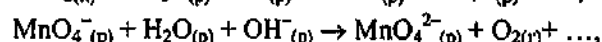
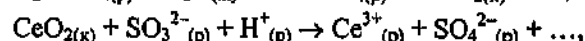
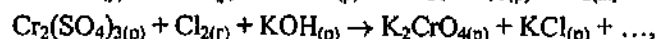
3.73. Вычислите степень окисления атомов элементов, символы которых в формулах выделены чертой снизу, в следующих соединениях: $(\underline{\text{N}}\text{H}_4)_2\text{S}$, $\text{K}_2\underline{\text{Cr}}\text{O}_7$, $\text{K}_2\underline{\text{S}}_2\text{O}_8$, $\underline{\text{Co}}(\text{NO}_2)_6^{4-}$, $\underline{\text{Cu}}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\underline{\text{W}}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$.

3.74. Составьте сбалансированные уравнения окислительно-восстановительных реакций с помощью метода электронного баланса:



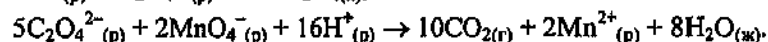
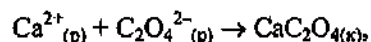
В каждой реакции определите окислитель и восстановитель. Какие из этих реакций можно отнести к реакциям разложения или замещения?

3.75. Составьте сбалансированные уравнения окислительно-восстановительных реакций с помощью метода ионно-электронного баланса:



Включите в уравнения недостающие продукты. В каждой реакции определите окислитель и восстановитель.

3.76. Окислительно-восстановительное титрование раствором KMnO_4 (перманганатометрия) используется для определения молярности раствора CaCl_2 . Методика анализа включает в себя осаждение CaC_2O_4 избытком раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ известной концентрации и титрование избытка ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ раствором KMnO_4 также известной концентрации. Таким образом, анализ основывается на двух последовательных реакциях:



Конец титрования легко обнаруживается, т.к. первая же лишняя капля раствора KMnO_4 окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.

Вычислите молярность раствора CaCl_2 , если к 75 мл его раствора добавили 75 мл 0,100 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и после осаждения $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ отобрали 25 мл осветленного раствора, на титрование которого было израсходовано 6,3 мл 0,050 М KMnO_4 .

3.77. Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$, скорость которой выражается кинетическим уравнением $\nu = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$, определите частные порядки по H_2 и I_2 , а также общий порядок. Как изменится скорость реакции при следующих изменениях концентраций реагентов: а) в 2 раза увеличена $[\text{H}_2]$, б) в 3 раза увеличена концентрация каждого реагента, в) в 2 раза увеличена $[\text{H}_2]$ и в 2 раза уменьшена $[\text{I}_2]$?

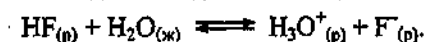
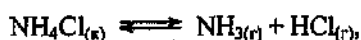
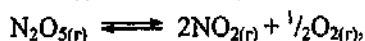
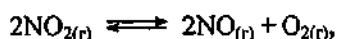
3.78. Для реакции второго порядка $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ константа скорости при 781 К равна $0,16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Исходные концентрации: $[\text{H}_2] = 0,10 \text{ моль/л}$, $[\text{I}_2] = 0,08 \text{ моль/л}$. Вычислите скорость реакции в начальный момент времени и в тот момент, когда прореагировала половина от исходного количества H_2 .

3.79. Температурный коэффициент реакции равен 3. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры с 25 до 50 °С?

3.80. Энергия активации для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ равна 167 кДж/моль , а энергия системы в результате реакции понижается на 28 кДж/моль . Чему равна энергия активации для обратной реакции? Изменение системы в ходе данной реакции схематически показано на рис. 3.3.

3.81. Для реакции $\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NOCl}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{(\text{г})}$ определены значения констант скорости при двух температурах: $k = 35,6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 280 °С и $k = 67,9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 300 °С. Вычислите величину E_a и значение k при 290 °С. Обратите внимание, что искомое значение k не является среднеарифметическим по двум известным значениям k .

3.82. Составьте математическое выражение константы химического равновесия для каждой из следующих реакций:



Выполняя это задание, особо обратите внимание на то, что некоторые вещества – участники реакций – находятся в твердом состоянии, а вода, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, присутствует в большом избытке по сравнению с растворенными веществами.

3.83. В условиях равновесия реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ при 773 К установлены следующие равновесные концентрации веществ: $[\text{N}_2] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[\text{H}_2] = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$, $[\text{NH}_3] = 4,6 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$. Вычислите величину $K_{\text{с}773}$.

3.84. Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при 490 °С $K_{\text{с}} = 45,9$. Определите направление реакции в смесях веществ следующего состава:

а) $[H_2] = 0,010$ моль/л, $[I_2] = 0,020$ моль/л и $[HI] = 0,220$ моль/л;

б) $[H_2] = 0,050$ моль/л, $[I_2] = 0,050$ моль/л и $[HI] = 0,080$ моль/л.

- 3.85. Примените принцип Ле Шателье для предсказания условий, которые позволяют увеличить выход нижеприведенных реакций за счет смещения равновесия. Реакции следующие:

$N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$, реакция эндотермическая;

$2SO_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2SO_{3(r)}$, реакция экзотермическая;

$N_2(r) + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO(r)$, реакция эндотермическая.

Можно изменять концентрацию любого из веществ, общее давление в сосуде, в котором протекает реакция, повышать или понижать температуру.

- 3.86. Перечислены соединения: $AgNO_3$, AgI , $NiCl_2$, $PbCl_2$, Na_2S , ZnS , $PbSO_4$, $CuSO_4$, $BaCrO_4$, K_2CrO_4 , $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$. К каким из этих соединений применимо понятие «произведение растворимости», а к каким – нет. Для оценки растворимости соединений можно использовать информацию, содержащуюся в табл.3.1.

- 3.87. Заданы разные соли кальция и соответствующие им значения произведения растворимости:

	$CaCO_3$	$CaSO_4$	CaC_2O_4	CaF_2	$Ca_3(PO_4)_2$
ПР	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-26}$

Вычислите: а) растворимость каждой соли, моль/л, б) концентрацию каждого иона в насыщенном растворе, моль/л и г/л. Расположите соли в последовательности уменьшения их растворимости. Для каждой соли составьте выражение произведения растворимости.

- 3.88. Произойдет ли осаждение $PbCl_2$ из раствора, если смешаны растворы $Pb(NO_3)_2$ и $NaCl$ и их количества взяты с таким расчетом, чтобы получить следующие концентрации ионов: а) $1,57 \cdot 10^{-3} M Pb^{2+}$ и $3,16 \cdot 10^{-3} M Cl^-$; б) $0,1 M Pb^{2+}$ и $0,2 M Cl^-$; в) $8,0 \cdot 10^{-3} M Pb^{2+}$ и $4,2 \cdot 10^{-2} M Cl^-$? $ПР(PbCl_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

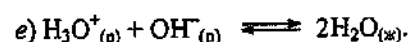
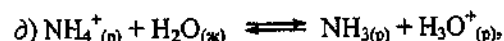
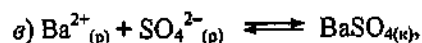
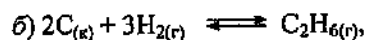
- 3.89. Соль BaF_2 обладает некоторой растворимостью: $ПР(BaF_2) = 1,0 \cdot 10^{-6}$. Определите, при какой концентрации ионов F^- в растворе, моль/л, концентрация ионов Ba^{2+} не превысит 14 мг/л.

- 3.90. Растворимость $CaSO_4$ в воде равна $0,87$ г/л ($25^\circ C$). Вычислите растворимость этой соли в $1,0 M Na_2SO_4$. $ПР(CaSO_4) = 2,4 \cdot 10^{-5}$.

- 3.91. Вычислите значения pH и pOH для каждого из следующих растворов: а) $0,1 M HCl$, б) $0,5 M H_2SO_4$, в) $5,0 \cdot 10^{-3} M Ba(OH)_2$, г) $10 \cdot 10^{-5} M KOH$. Примем, что все перечисленные кислоты и основания испытывают полную диссоциацию.

3.92. Раствор приготовлен следующим образом: 20 мл 10 %-ного (по массе) раствора HNO_3 поместили в мерную колбу и объем раствора довели дистиллированной водой до 1000 мл. Плотность исходного раствора HNO_3 равна 1,054 г/см³ (20 °C). Вычислите pH приготовленного раствора HNO_3 .

3.93. Приведены уравнения реакций:



Составьте для каждой из этих реакций математическое выражение константы равновесия. Какие из полученных констант равновесия имеют специальные названия? Можно рассматривать как прямые, так и обратные реакции, и при этом следует иметь в виду, что $K_{\text{обр}} = 1/K_{\text{пр}}$.

Газы. Реакции в газах

4.1. Общая характеристика газов. Давление газов

Газообразное состояние возможно для большинства веществ. Кристаллы и жидкости превращаются в газы при достаточно высоких температурах и низких давлениях. Вещества, молекулы которых состоят из малого числа атомов, находятся в газообразном состоянии обычно уже при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Газ – наименее упорядоченное состояние вещества по сравнению с жидкостью и кристаллом. Газы наиболее текучи, они занимают объем сосуда, в который заключены. Их можно сжимать и расширять, причем расширение газов происходит самопроизвольно. Все эти свойства газов обусловлены достаточно свободным движением их частиц (атомов, молекул), которые лишь слабо взаимодействуют друг с другом.

Газы, в которых отсутствуют межмолекулярные силы и молекулы движутся свободно без всякого взаимодействия, называются *идеальными газами*.

Идеальный газ представляет интерес как теоретическая модель газа. Свойства идеального газа описываются законами классической физики – *законами идеального газа*. Они будут рассмотрены в разделе 4.2.

Большинство газов при температурах, существенно превышающих температуру кипения их жидкостей, и относительно невысоких давлениях (обычно не более 1 атм) подчиняются законам идеальных газов, в пределах погрешности ($\leq 5\%$).

Отклонение свойств *реальных газов* от свойств, вычисленных по законам идеальных газов, обычно становится существенным при высоких давлениях и низких температурах.

Важнейшим свойством газов является давление.

Давление газа P определяют как силу, действующую на единицу поверхности.

Сила F является мерой механического воздействия на данное вещество других веществ или полей. Так, действующая на вещество сила

$$F = m \cdot g, \quad (4.1)$$

где m – масса вещества; g – ускорение, сообщаемое веществу силой F , м/с^2 .

Все вещества в гравитационном поле испытывают ускорение силы тяжести $g = 9,81 \text{ м/с}^2$. Так, гравитационное поле действует на тело, масса которого 1,000 кг, силой

$$F = m \cdot g = 1,000 \text{ кг} \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 = 9,81 \text{ кг} \cdot \text{м/с}^2.$$

Допустим, гиля массой в 1,000 кг имеет круглое основание диаметром 5,0 см. Площадь основания

$$S = \pi \cdot r^2 = 3,14 \cdot (2,5 \text{ см} \cdot \frac{1 \text{ м}}{100 \text{ см}})^2 = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2.$$

Гиля будет оказывать на поверхность стола

$$\text{Давление} = \frac{F}{S} = \frac{9,81 \text{ кг} \cdot \text{м} / \text{с}^2}{1,96 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2} = 5,00 \cdot 10^3 \text{ кг} / (\text{м} \cdot \text{с}^2).$$

Единицу давления, $\text{кг} / (\text{м} \cdot \text{с}^2)$, назвали *паскаль (Па)*.

Название единицы давления дано в честь французского физика Блеза Паскаля (1623 – 1662), который изучал давление жидкостей.

Поскольку *давление есть сила (ньютон, Н), действующая на единицу площади (м^2)*, то

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н} / 1 \text{ м}^2.$$

Следовательно, гиля массой 1,000 кг и площадью основания $1,96 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ будет оказывать на поверхность стола давление $5,00 \cdot 10^3 \text{ Па}$, или $5,00 \text{ кПа}$.

Атмосферное давление представляет собой силу механического воздействия массы столба воздуха в гравитационном поле на единицу поверхности Земли.

В качестве стандартной принята величина атмосферного давления $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Её часто записывают как $101,325 \text{ кПа} \approx 101,3 \text{ кПа}$.

Давление продолжают измерять в *миллиметрах ртутного столба (мм рт.ст.)*. Эту единицу называют также *торр* в честь Эванджелисты Торричелли, который изобрел ртутный барометр в 1643 г.

$$1 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ торр} = 133,3 \text{ Па}.$$

Давление измеряют также в *атмосферах*:

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 101,325 \text{ кПа}.$$

Международной системой единиц (СИ) в качестве стандартной единицы давления принят паскаль. Остальные единицы давления являются внесистемными, но достаточно широко используются на практике. Поэтому пересчет одних единиц давления в другие требуется при решении многих задач.

Для измерения давления газов и жидкостей в сосудах используют приборы, которые называют *манометрами*. Приборы для измерения давления атмосферы называют *барометрами*.

Простейшим прибором является *ртутный барометр*. Он представляет собой стеклянную трубку, запаянную с одного конца и полностью заполненную ртутью. Если эту трубку поставить вертикально и поместить открытым концом в сосуд со ртутью, то и получится барометр. Ртуть опускается в трубке, оставляя в верхней части трубки вакуум. Высота столба ртути пропорциональна атмосферному давлению и составляет около 760 мм.

Пример 4.1. Метеослужба объявила, что атмосферное давление составляет 747 мм рт.ст. Выразим величину этого давления в других единицах: паскалях, торрах, атмосферах.

Решение. 1 мм рт.ст. = 133,3 Па. $747 \text{ мм рт.ст.} \cdot \frac{133,3 \text{ Па}}{1 \text{ мм}} = 9957,1 \text{ Па} = 99,6 \text{ кПа}.$

1 мм рт.ст. = 1 торр. $747 \text{ мм рт.ст.} = 747 \text{ торр}.$

$760 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ атм.}$ $747 \text{ мм рт.ст.} \cdot \frac{1 \text{ атм}}{760 \text{ мм рт.ст.}} = 0,983 \text{ атм}.$

4.2. Законы идеального газа

Закон Бойля, открытый в 1662 г. английским естествоиспытателем Робертом Бойлем (1627 – 1691), устанавливает зависимость объема газа V от давления P :

$$P \cdot V = \text{const} \quad (4.2)$$

(при постоянной температуре и постоянном числе молей газа).

Более удобна иная форма этой зависимости:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (4.3)$$

где P_1 и V_1 – исходные давление и объем газа; P_2 и V_2 – конечные давление и объем газа соответственно.

Закон Бойля (иногда его называют законом Бойля – Мариотта) отражает сжимаемость газов, в отличие от практически несжимаемых жидкостей и твердых тел (конденсированные состояния вещества).

Пример 4.2. В исходном состоянии воздух имел давление 101,3 кПа и занимал объем 10,5 л. Затем воздух сжали и его объем составил 1,0 л. Вычислим давление сжатого воздуха.

Решение. Вычисления проведем с помощью уравнения (4.3).

$$P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2} = 101,3 \text{ кПа} \cdot \frac{10,5 \text{ л}}{1,0 \text{ л}} = 1063,7 \text{ кПа} = 1,064 \text{ МПа}.$$

Закон Гей-Люссака – Шарля открыт в 1787 г французским физиком Дж. Шарлем (1746 – 1823), который был пионером воздухоплавания. Дж. Шарль не опубликовал результаты своей работы. Позднее Ж.Гей-Люссак провел более детальные исследования и сформулировал закон (1802).

Закон утверждает, что объем, занимаемый образцом любого газа, прямо пропорционален абсолютной температуре (температура по шкале Кельвина):

$$V = bT, \quad (4.4)$$

где b – коэффициент пропорциональности; T – температура, К.

Для практического использования более удобна другая форма этого уравнения:

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad (4.5)$$

которая справедлива для данного количества газа при постоянном давлении.

Таким образом, для любого идеального газа отношение его объема к абсолютной температуре есть величина постоянная, что дает основание записать

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad (4.6)$$

где V_1 и T_1 – объем и температура газа в начальном состоянии, а V_2 и T_2 – в конечном состоянии.

Пример 4.3. Определим объем газа при температуре 100 °С, если при температуре 25 °С газ занимал объем 1,00 л.

Решение. Для вычисления используем уравнение (4.6).

$$V_2 = V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 1,00 \text{ л} \cdot \frac{(100 + 273) \text{ К}}{(25 + 273) \text{ К}} = 1,25 \text{ л}.$$

Закон Авогадро (открыт в 1808 г.) утверждает, что равные объемы любых двух газов при одинаковых температуре и давлении содержат равное число частиц (атомов, молекул).

Иными словами, объем газа при постоянных температуре и давлении прямо пропорционален числу молей газа. Математическая форма этого утверждения:

$$V = an, \quad (4.7)$$

где a – коэффициент пропорциональности; n – число молей газа.

Другая форма уравнения:

$$\frac{V}{n} = \text{const.} \quad (4.8)$$

Об исследованиях Авогадро, позволивших выявить кратность отношений объемов газов, вступивших во взаимодействие друг с другом, уже упоминалось в разделе 2.9. Было показано, что 1 моль любого газа содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц.

Из уравнения (4.8) следует также, что 1 моль любого газа должен занимать один и тот же объем при одинаковых температуре и давлении. Объем одного моля газа называют *молярным объемом газа*. Состояние чистого газа при 1,00 атм принято за стандартное. В качестве стандартной температуры для газов обычно принимают 0 °С (273 К). Правила выбора стандартного состояния вещества в химической термодинамике изложены в разделе 5.5. При заданных условиях ($P = 1 \text{ атм}$, $T = 273 \text{ К}$) молярный объем идеального газа $V_n = 22,4 \text{ л}$ (более точное значение равно 22,414 л).

Поскольку в равных объемах двух газов содержится одинаковое число молекул (при одинаковых T и P), то справедливо соотношение

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2},$$

где m_1 и m_2 – массы двух газов; M_1 и M_2 – их молярные массы.

Тогда, зная относительную плотность первого газа по второму: $D = m_1/m_2$, можно вычислять величину M_1 , используя значение M_2 :

$$M_1 = DM_2.$$

Уравнение идеального газа объединяет законы Бойля, Гей-Люссака – Шарля и Авогадро и показывает взаимосвязь между давлением, объемом, температурой и числом молей газа.

Уравнение записывают в форме

$$PV = nRT. \quad (4.9)$$

В этом уравнении P – давление, под которым находится данное количество газа; V – его объем; n – число молей в этом количестве газа; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Значения R приведены в таблице фундаментальных постоянных (приложение 4). Выраженная в разных единицах, R имеет разные значения: $R = 8,3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $R = 8,3145 \text{ л} \cdot \text{кПа} / (\text{К} \cdot \text{моль})$ и $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль})$.

Эти же значения R можно получить, произведя вычисления по уравнению (4.9).

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{101,325 \text{ кПа} \cdot 22,414 \text{ л}}{1 \text{ моль} \cdot 273,15 \text{ К}} = 8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22,414 \text{ л}}{1 \text{ моль} \cdot 273,15 \text{ К}} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

В расчетах использовано значение молярного объема идеального газа V_n .

Первый вариант объединенного уравнения идеального газа ($PV = BT$, где B – коэффициент пропорциональности) предложил Б.П.Э.Клапейрон (1834 г.). Зависимость для одного моля идеального газа ($PV = RT$) вывел Д.И.Менделеев (1874 г.). Объединенное уравнение получило название – *уравнение Клапейрона – Менделеева*.

Пример 4.4. Определим массу кислорода в сосуде, объем которого равен 1,0 л при стандартных условиях.

Решение. В расчетах используем два фактора пересчета:

$$\frac{22,4 \text{ л } \text{O}_2}{1 \text{ моль } \text{O}_2} \quad \text{и} \quad \frac{32,0 \text{ г } \text{O}_2}{1 \text{ моль } \text{O}_2}.$$

$$m_{\text{O}_2} = 1,0 \text{ л} \cdot \frac{1 \text{ моль } \text{O}_2}{22,4 \text{ л } \text{O}_2} \cdot \frac{32,0 \text{ г } \text{O}_2}{1 \text{ моль } \text{O}_2} = 1,4 \text{ г } \text{O}_2.$$

Можно показать, что законы Бойля, Гей-Люссака – Шарля и Авогадро являются частными формами уравнения идеального газа.

В самом общем виде переход от одного состояния газа (P_1, V_1, T_1 и n_1) к другому (P_2, V_2, T_2 и n_2) выражается следующим соотношением:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}. \quad (4.10)$$

При постоянстве n и T , т.е. когда $n_1 = n_2$ и $T_1 = T_2$, уравнение (4.10) приходит к виду

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\text{закон Бойля}).$$

При постоянстве n и P , т.е. когда $n_1 = n_2$ и $P_1 = P_2$, получаем зависимость

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{закон Гей-Люссака – Шарля}).$$

При постоянстве P и T , т.е. когда $P_1 = P_2$ и $T_1 = T_2$, выполняется зависимость

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad (\text{закон Авогадро}).$$

Если количество газа при переходе от одного состояния к другому не изменяется, т.е. при $n_1 = n_2$, уравнение (4.10) приобретает более простую форму:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}. \quad (4.11)$$

Все приведённые уравнения используются для расчетов. Но всегда нужно чётко представлять условия, при которых происходит переход от одного состояния газа к другому, чтобы правильно выбрать уравнение для расчета.

Пример 4.5. При стандартных условиях газ N_2 занимает объем 5,5 л. Какой объем будет занимать этот же образец газа при $P = 350$ кПа и $T = 100^\circ C$?

Решение. При переходе от одного состояния газа к другому не изменяется число молей газа, т.е. $n_1 = n_2$. Следовательно, можно использовать для расчета уравнение (4.11).

Выпишем величины, численные значения которых известны, и вычислим ту величину, которую нужно определить.

$$V_1 = 5,5 \text{ л}, \quad P_1 = 101,3 \text{ кПа}, \quad T_1 = 273 \text{ К}.$$

$$V_2 = ?, \quad P_2 = 350 \text{ кПа}, \quad T_2 = 373 \text{ К}.$$

Вычислим величину V_2 .

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \cdot \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 5,5 \text{ л} \cdot \left(\frac{101,3 \text{ кПа}}{350 \text{ кПа}} \right) \cdot \left(\frac{375 \text{ К}}{273 \text{ К}} \right) = 2,2 \text{ л}.$$

Пример 4.6. Для медицинских целей используется баллон с O_2 . Объем баллона 50,0 л, давление в баллоне 5,5 атм. Баллон находится в комнате при температуре $20^\circ C$. Необходимо определить массу O_2 в баллоне.

Решение. Газ не изменяет своего состояния. Известные величины: $V = 50,0$ л, $P = 5,5$ атм, $T = (20 + 273) \text{ К}$. Не известна масса кислорода, $m_{O_2} = ?$ Её можно определить, вычислив величину n_{O_2} .

$$\text{Для расчета используем уравнение (4.9): } n = \frac{PV}{RT}.$$

$$m_{O_2} = n_{O_2} \cdot M_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{5,5 \text{ атм} \cdot 50,0 \text{ л} \cdot 32 \text{ г } O_2 / \text{моль } O_2}{0,082 (\text{л} \cdot \text{атм}) / (\text{К} \cdot \text{моль } O_2) \cdot 293 \text{ К}} = 370 \text{ г } O_2.$$

Уравнение Клапейрона – Менделеева позволяет вычислить молярную массу газа X (M_X), если известны масса образца газа (m_X) и параметры V , P и T .

Соотношение $n_X = \frac{m_X}{M_X}$ подставим в уравнение (4.9) и получим

$$PV = \frac{m_X}{M_X} RT. \quad (4.12)$$

Отсюда молярная масса газа X

$$M_X = \frac{m_X RT}{PV}. \quad (4.13)$$

Пример 4.7. Определим молярную массу неизвестного углеводорода X, если для его образца известны: $m_X = 0,468$ г, $V = 260$ мл, $P = 745$ мм рт. ст. и $T = 20$ °C.

Решение. Для расчета используем уравнение (4.13).

$$M_X = \frac{m_X RT}{PV} = \frac{0,468 \text{ г} \cdot 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 293 \text{ К}}{745 \text{ мм рт. ст.} \cdot 260 \text{ мл}} \times \\ \times \frac{760 \text{ мм рт. ст.}}{1 \text{ атм}} \cdot \frac{1000 \text{ мл}}{1 \text{ л}} = 44,1 \text{ г X / моль X}.$$

$M_X = 44,1$ г X/моль X соответствует пропану, C_3H_8 .

Пояснение. Последние два множителя введены в расчетное уравнение с целью перевода единиц давления в атмосферы, а объема — в литры. Необходимость в этом возникла в связи с соответствующими единицами R .

Уравнение идеального газа используют для вычисления *плотности газа* ρ . Согласно определению (для газа)

$$\rho = \frac{m}{V} (\text{г / л}).$$

Введем величину ρ в уравнение (4.13):

$$M = \frac{\rho \cdot RT}{P}.$$

Умножим обе части этого уравнения на P/RT и получим новое уравнение для расчета:

$$\rho = M \frac{P}{RT}. \quad (4.14)$$

Пример 4.8. Хлор использовался в качестве отравляющего вещества. Определим относительную плотность хлора по воздуху, т.е. величину $D = \rho_{Cl_2} / \rho_{\text{возд}}$. Плотность сухого воздуха при стандартных условиях 1,293 г/л.

Решение. Вычислим плотность хлора при стандартных условиях.

$$\rho_{\text{Cl}_2} = M_{\text{Cl}_2} \frac{P}{R \cdot T} = 70,9 \text{ г Cl}_2 / \text{моль Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ атм}}{0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль Cl}_2) \cdot 273 \text{ К}} = 3,17 \text{ г Cl}_2 / \text{л}.$$

Относительная плотность хлора по воздуху

$$D = \rho_{\text{Cl}_2} / \rho_{\text{возд}} = \frac{3,17 \text{ г / л}}{1,293 \text{ г / л}} = 2,45.$$

Эту же величину можно вычислить, исходя из молекулярных масс хлора M_{Cl_2} и воздуха $M_{\text{возд}}$. Среднюю величину молярной массы воздуха принимаем равной 29 г/моль.

$$D = M_{\text{Cl}_2} / M_{\text{возд}} = 70,9 \text{ г/моль} / 29 \text{ г/моль} = 2,4.$$

Вычисленные значения D достаточно близки между собой.

Вывод: плотность хлора почти в 2,5 раза выше плотности воздуха. При выбросе хлора в воздух создается опасность распространения его у самой поверхности земли и накопления в низинах.

4.3. Смеси газов. Парциальные давления газов

Дальтон внёс вклад не только в создание атомистической теории (см. разд. 2.1). Он изучал также воздух как смесь газов и показал, что *общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в состав смеси*. Это утверждение было названо *законом Дальтона о парциальных давлениях*. Его математическая формулировка:

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots + P_i = \sum_i P_i, \quad (4.15)$$

где $P_1, P_2, \dots, P_i$ – парциальные давления всех газов, образующих смесь.

Согласно Уильяму Генри, при смешении идеальных газов каждый из них распространяется в другом, как если бы этот другой газ был вакуумом. Таким образом, каждый газ в смеси газов проявляет такое давление, как если бы он был единственным в данном объеме.

Следовательно, *парциальное давление i -го газа в смеси P_i – это давление, под которым находился бы этот газ, если бы из смеси были удалены остальные газы, а объем и температура смеси сохранились прежними*.

Для вычисления величины P_i используют следующее соотношение:

$$P_i = P_{\text{общ}} x_i, \quad (4.16)$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление газовой смеси; x_i – молярная доля i -го газа в смеси.

Далее будем использовать величины парциальных давлений газов для выражения их содержания в смеси газов.

В качестве примера рассмотрим состав воздуха (сухого, без паров воды) при давлении 101,325 кПа (1 атм). Парциальные давления газов, составляющих воздух, приведены в табл. 4.1.

Для вычисления величины P_i по уравнению (4.16) необходимо знать величину x_i .

Согласно определению

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{общ}}},$$

где n_i – число молей i -го газа; $n_{\text{общ}}$ – общее число молей всех газов в смеси.

Очевидно, что

$$x_1 + x_2 + \dots + x_i = 1.$$

Т а б л и ц а 4.1. Состав воздуха (без паров воды)

Газ	Молярная доля газа в смеси	Парциальное давление газа	
		атм	кПа
N ₂	0,781	0,781	79,119
O ₂	0,209	0,209	21,224
Ar	0,009	0,009	0,946
Ne	<0,001	<0,001	0,002
CO ₂	<0,001	<0,001	0,030
Сумма	0,999*	0,999	101,321

* Недостающую долю составляют He, Kr, Xe, Rn, H₂ и N₂O.

Пример 4.9. Нужно приготовить смесь O₂ и N₂, пригодную для дыхания человека. Состав смеси примем близким к составу воздуха: $x_{\text{O}_2} = 0,21$ и $x_{\text{N}_2} = 0,79$. Необходимый объем газовой смеси 10 м³ (при стандартных условиях). Для приготовления смеси имеются баллоны со сжатым кислородом и азотом. Дозирование газов из баллона удобно производить по весу. Вычислим массу каждого газа, необходимую для приготовления смеси.

Решение. Поскольку $x_{\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} = 0,21 + 0,79 = 1,00$, то можно применить следующие уравнения для расчета:

$$m_i = n_i M_i, \quad n_i = P_i \frac{V}{RT}, \quad P_i = P_{\text{общ}} x_i.$$

Отсюда

$$m_i = P_{\text{общ}} x_i \frac{V}{RT} \cdot M_i.$$

Применим это уравнение для вычисления масс кислорода, (m_{O_2}), и азота, (m_{N_2}), необходимых для приготовления заданной смеси газов.

$$m_{\text{O}_2} = P_{\text{общ}} \cdot x_{\text{O}_2} \frac{V}{RT} M_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм} \cdot 0,21 \cdot \frac{10 \text{ м}^3}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль O}_2) \cdot 273 \text{ К}} \times \\ \times \frac{1000 \text{ л}}{1 \text{ м}^3} \cdot 32,0 \text{ г O}_2 = 3000 \text{ г O}_2,$$

$$m_{\text{N}_2} = P_{\text{общ}} \cdot x_{\text{N}_2} \frac{V}{RT} M_{\text{N}_2} = 1 \text{ атм} \cdot 0,79 \cdot \frac{10 \text{ м}^3}{0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль N}_2) \cdot 273 \text{ К}} \times \\ \times \frac{1000 \text{ л}}{1 \text{ м}^3} \cdot 28,0 \text{ г N}_2 / \text{моль N}_2 = 9880 \text{ г N}_2.$$

Пример 4.10. Метан и воздух дают взрывоопасную смесь. Существуют нижний и верхний по составу пределы воспламенения смеси: 5,0 и 15 % по объёму CH_4 . Необходимо определить, возникнет ли опасность взрыва, если в помещении объёмом $25,90 \text{ м}^3$ выделился CH_4 в количестве 1000 г. Допускаем, что в помещении сохранилось давление 1 атм, температура 20°C .

Решение. Используем для расчета уравнение идеального газа, записав его в форме

$$V = n \frac{RT}{P}.$$

Подставим в уравнение известные значения и произведём вычисления:

$$V_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4} \frac{RT}{P} = \frac{1000 \text{ г } \text{CH}_4}{16,0 \text{ г } \text{CH}_4 / \text{моль } \text{CH}_4} \cdot \frac{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль } \text{CH}_4) \cdot 293 \text{ К}}{1 \text{ атм}} = 1500 \text{ л} = 1,5 \text{ м}^3.$$

Общий объём помещения 25 м^3 .

Определим объёмную долю CH_4 в смеси газов.

$$\text{Объёмная доля } \text{CH}_4 = \frac{1,5}{25,0} = 0,060.$$

Вывод: содержание CH_4 в смеси с воздухом достигает 6,0 %, что создает угрозу взрыва в помещении.

Пример 4.11. В сосуд с воздухом, имеющим давление 1,000 атм, ввели дополнительно аргон. Общее давление газов возросло до 2,000 атм. Необходимо определить парциальные давления O_2 и Ar в смеси воздуха и аргона, полагая газы идеальными.

Решение. Определяя величину P_{O_2} , будем исходить из уравнения идеального газа:

$$P_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \left(\frac{RT}{V} \right).$$

Очевидно, вводя в сосуд дополнительное количество Ar, мы не изменим количество молей кислорода n_{O_2} и объём сосуда. Следовательно, все величины в правой части выражения P_{O_2} остаются без изменения и величина парциального давления кислорода сохраняется такой же, как в воздухе, $P_{\text{O}_2} = 0,209 \text{ атм}$ (см. табл. 4.1). Парциальное давление аргона P_{Ar} изменится, т.к. увеличится количество молей этого газа в смеси. Общее количество Ar в смеси n_{Ar} составит

$$n_{\text{Ar}} = n'_{\text{Ar(воздух)}} + n''_{\text{Ar(дополнительный)}} = \frac{P'_{\text{Ar}} V}{RT} + \frac{P''_{\text{Ar}} V}{RT} = \frac{V}{RT} (P'_{\text{Ar}} + P''_{\text{Ar}}),$$

где P'_{Ar} — давление в сосуде за счёт Ar, содержащегося в воздухе; P''_{Ar} — давление в сосуде за счёт Ar, введённого дополнительно.

Отсюда молярная доля аргона в смеси

$$x_{\text{Ar}} = \frac{n_{\text{Ar}}}{(n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + \dots) + n_{\text{Ar}}} = \frac{P'_{\text{Ar}} + P''_{\text{Ar}}}{(P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + \dots) + P_{\text{Ar}}} = \frac{P'_{\text{Ar}} + P''_{\text{Ar}}}{P_{\text{общ}}},$$

где в скобках: $(n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} + \dots)$ и $(P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + \dots)$, объединены величины соответствующих параметров для всех компонентов воздуха.

Подставим численные значения величин и произведем вычисления.

$$x_{\text{Ar}} = \frac{0,009 \text{ атм} + 1,000 \text{ атм}}{2,000 \text{ атм}} = 0,505.$$

Определим парциальное давление Ar в смеси:

$$P_{\text{Ar}} = P_{\text{общ}} \cdot x_{\text{Ar}} = 2,000 \text{ атм} \cdot 0,505 = 1,010 \text{ атм}.$$

Вывод: изменение состава смеси газов приводит к изменению молярной доли каждого газа в смеси. Однако парциальное давление каждого газа определяется только его содержанием в сосуде и не зависит от присутствия других газов в этом же сосуде.

Согласно уравнению идеального газа (4.9) давление чистого газа пропорционально числу его молей (при постоянных T и V). Применим это уравнение для определения общего давления газовой смеси:

$$P_{\text{общ}} = \left(\frac{PT}{V} \right) n_{\text{общ}}, \quad (4.17)$$

где $n_{\text{общ}}$ — сумма молей всех газов, образующих смесь.

Это уравнение используют для вычисления величины $P_{\text{общ}}$.

Пример 4.12. С помощью электролиза произвели разложение $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ на $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$. В закрытый сосуд объемом 1284 мл было отобрано 0,070 г H_2 и 0,560 г O_2 . Температура газов 25 °C. Каково общее давление смеси этих газов в сосуде?

Решение. Для расчета используем уравнение (4.17):

$$P_{\text{общ}} = \left(\frac{PT}{V} \right) n_{\text{общ}}.$$

Для определения $n_{\text{общ}}$ составим соотношения:

$$n_{\text{общ}} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}, \quad n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}}; \quad n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}}.$$

Составим общее уравнение и проведем вычисления:

$$\begin{aligned} P_{\text{общ}} &= \left(\frac{RT}{V} \right) \cdot \left(\frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} + \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} \right) = \\ &= \frac{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 298 \text{ К}}{1284 \text{ мл}} \cdot \frac{1000 \text{ мл}}{1 \text{ л}} \times \\ &\times \left(\frac{0,070 \text{ г H}_2}{2 \text{ г H}_2 / \text{моль H}_2} + \frac{0,560 \text{ г O}_2}{32 \text{ г O}_2 / \text{моль O}_2} \right) = 1,00 \text{ атм}. \end{aligned}$$

Пример 4.13. В результате реакции $2\text{Na}_{(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{NaOH}_{(\text{р})}$ выделился $\text{H}_{2(\text{г})}$. Водород собрали в сосуд, заполненный водой и опущенный нижним открытым краем в чашу с водой. Объем газа составил 48,5 мл, давление 745 мм рт. ст., температура 20 °C. Поскольку водород находится в сосуде, который частично заполнен водой, то в нём накапливается не только $\text{H}_{2(\text{г})}$, но и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ (пары воды). Парциальное давление паров воды называют *давлением пара воды*. Существует зави-

симость $P_{\text{H}_2\text{O}}$ от температуры. Значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$) приводятся в справочной табл. 4.2. Какова масса H_2 в сосуде?

Решение. Примем во внимание, что в сосуде находится смесь газов и общее давление является суммой парциальных давлений газообразных компонентов:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Согласно справочным данным $P_{\text{H}_2\text{O}} = 17,5 \text{ мм рт.ст.}$ при 20°C .

Тогда

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{общ}} - P_{\text{H}_2\text{O}} = 745 \text{ мм рт.ст.} - 17,5 \text{ мм рт.ст.} = 727 \text{ мм рт.ст.}$$

Для вычисления массы H_2 используем уравнение идеального газа:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

При переходе от числа молей к массе получаем

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} \cdot \frac{V}{RT} = \\ &= 727 \text{ мм рт.ст.} \cdot \frac{1 \text{ атм}}{760 \text{ мм рт.ст.}} \cdot 2,0 \text{ г H}_2 / \text{моль H}_2 \times \\ &\times \frac{48,5 \text{ мл}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 293 \text{ К}} \cdot \frac{1 \text{ л}}{1000 \text{ мл}} = 0,0039 \text{ г} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ г}. \end{aligned}$$

При проведении расчетов, связанных с определением общего давления смесей газов, например воздуха, нередко возникает необходимость учитывать зависимость

Т а б л и ц а 4.2. Зависимость давления пара воды от температуры

$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$T, ^{\circ}\text{C}$											
	0,0	10,0	20,0	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
мм рт.ст.	4,58	9,21	17,54	23,76	31,82	55,32	92,5	149,4	233,7	355,1	525,8	760,0
кПа	0,6	1,2	2,3	3,2	4,2	7,4	12,3	19,9	31,2	47,3	70,1	101,3

давления пара воды $P_{\text{H}_2\text{O}}$ от температуры. Значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при некоторых температурах приведены в табл. 4.2.

Давление пара воды не равно нулю даже при температуре 0°C .

4.4. Химические реакции с участием газов

В рассматриваемую группу химических реакций могут быть включены те из них, в которых все реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, или те, в которых некоторые вещества в виде газов, а другие – в конденсированном состоянии.

Например, реакция синтеза аммиака



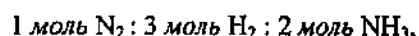
включает только газы, т.е. в газообразном состоянии находятся реагенты и продукт реакции. Для реакций такого типа справедлив *закон Гей-Люссака об эквивалентности объемов газов*, который утверждает, что *объемы газов, представляющих реагенты и продукты реакции, относятся между собой как простые целые числа* (при постоянных P и T).

Гей-Люссак открыл эту закономерность в 1805 г., а объяснил её Авогадро в 1811 г. Закон Гей-Люссака вытекает из закона Авогадро. Согласно последнему:

$$V = a n,$$

где a — коэффициент пропорциональности.

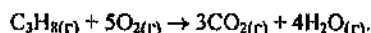
Поскольку в химической реакции синтеза аммиака выполняется соотношение молей веществ:



то должно соблюдаться и соотношение их объемов (если они газы):

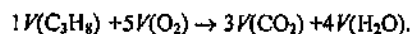


Пример 4.14. Рассмотрим реакцию горения пропана:



Определим объемы CO_2 и H_2O , образовавшихся в результате реакции, если известно, что сгорело 5 л $C_3H_{8(g)}$. Считаем постоянными T и P .

Решение. Согласно закону Гей-Люссака должно соблюдаться соотношение объемов газов:



Запишем факторы пересчета: $\frac{3V(CO_2)}{1V(C_3H_8)}$ и $\frac{4V(H_2O)}{1V(C_3H_8)}$.

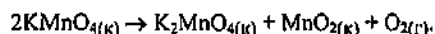
Вычислим объемы $CO_{2(g)}$ и $H_2O_{(g)}$:

$$V(CO_2) = 5 \text{ л } (C_3H_8) \cdot \frac{3 \text{ л } (CO_2)}{1 \text{ л } (C_3H_8)} = 15 \text{ л } (CO_2),$$

$$V(H_2O) = 5 \text{ л } (C_3H_8) \cdot \frac{4 \text{ л } (H_2O)}{1 \text{ л } (C_3H_8)} = 20 \text{ л } (H_2O).$$

Более общий характер имеет соотношение молей реагентов и продуктов реакции, независимое от фазового состояния веществ. Используя уравнение идеального газа, легко можно перейти от объема газа к его количеству (в молях) или к массе и обратно от количества к объему.

Пример 4.15. Рассмотрим реакцию термического разложения перманганата калия:



Реакция позволяет получать в лаборатории чистый O_2 . Определим, сколько $KMnO_4$ нужно взять для получения 2,000 л O_2 при давлении 747 мм рт.ст. и температуре 25 °C.

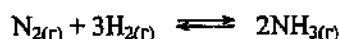
Решение. Уравнение реакции позволяет определить фактор пересчета: $\frac{2 \text{ моль } \text{KMnO}_4}{1 \text{ моль } \text{O}_2}$.

Составим уравнение для расчета:

$$\begin{aligned} m_{\text{KMnO}_4} &= p_{\text{O}_2} \cdot \frac{2 \text{ моль } \text{KMnO}_4}{1 \text{ моль } \text{O}_2} \cdot M_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{O}_2} \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{RT} \cdot \frac{2 \text{ моль } \text{KMnO}_4}{1 \text{ моль } \text{O}_2} \cdot M_{\text{KMnO}_4} = \\ &= 2,000 \text{ л } \text{O}_2 \cdot \frac{747 \text{ мм рт.ст. } \text{O}_2}{0,0821 \text{ л } \cdot \text{атм } \text{O}_2 / (\text{К} \cdot \text{моль } \text{O}_2) \cdot 298 \text{ К}} \times \frac{1 \text{ атм } \text{O}_2}{760 \text{ мм рт.ст. } \text{O}_2} \times \\ &\times \frac{2 \text{ моль } \text{KMnO}_4}{1 \text{ моль } \text{O}_2} \cdot 158,04 \text{ г } \text{KMnO}_4 / 1 \text{ моль } \text{KMnO}_4 = \\ &= 25,4 \text{ г } \text{KMnO}_4. \end{aligned}$$

4.5. Химическое равновесие в системах, включающих в себя газы

Константа равновесия, выраженная через *парциальные давления газов*, K_p . Для газозависимых реакций константу равновесия часто выражают через парциальное давление компонентов равновесной смеси. Так, равновесие между газообразными компонентами реакционной смеси для реакции



можно выразить уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3},$$

где K_p – константа равновесия, выраженная через *парциальные давления* компонентов равновесной смеси (P_{NH_3} , P_{N_2} и P_{H_2}). На это указывает подстрочный индекс P .

Константа равновесия K_p отличается от K_c , и поэтому в каждом случае необходимо указать тип константы равновесия.

Пример 4.16. Рассмотрим реакцию



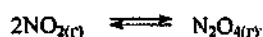
Вычислим величину K_p , если состав равновесной смеси при 573 К характеризуется следующими значениями парциальных давлений компонентов:

$$P_{\text{PCl}_5} = 0,082 \text{ атм}, \quad P_{\text{PCl}_3} = 0,75 \text{ атм} \quad \text{и} \quad P_{\text{Cl}_2} = 1,25 \text{ атм}.$$

Решение. Составим выражение K_p , подставим в него известные значения и произведем вычисления.

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,75 \cdot 1,25}{0,082} = 11 \text{ (при } 573 \text{ K)}.$$

Пример 4.17. Вычислим равновесные значения парциальных давлений газов реакционной смеси при $T = 298 \text{ K}$ для реакции



В исходном состоянии в сосуде находится только NO_2 ,

$$P_{\text{NO}_{2,\text{исх}}} = 1,00 \text{ атм.} \quad K_{p,298} = 6,80.$$

Решение. Для наглядности составим схему, согласно которой под формулами веществ в уравнении реакции укажем их парциальные давления в исходном состоянии, изменения парциальных давлений в ходе реакции и парциальные давления в равновесном (конечном) состоянии:

	$2\text{NO}_{2(\text{г})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$
Исходное парциальное давление, атм	1,00		0
Изменение парциального давления, атм	-2x		+x
Равновесное парциальное давление, атм	1,00 - 2x		x

Изменения парциальных давлений (-2x и +x) приняты в соответствии с уравнением реакции.

Составим выражение константы равновесия K_p , подставим в него равновесные значения парциальных давлений (с учетом введенных обозначений) и произведем вычисления:

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} = \frac{x}{(1,00 - 2x)^2} = 6,80,$$

$$6,80 \cdot (1,00 - 2x)^2 - x = 0, \quad 1,00 - 4,00x + 4x^2 - 0,15x = 0, \quad 4x^2 - 4,15x + 1,00 = 0.$$

Решим квадратное уравнение. Известно, что для уравнения $ax^2 + bx + c = 0$ корни определяют по формуле

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Вычислим корни уравнения, полученного в ходе решения задачи.

$$x = \frac{4,15 \pm \sqrt{4,15^2 - 4 \cdot 4 \cdot 1,00}}{2 \cdot 4} = \frac{4,15 \pm 1,10}{8}.$$

Решение дает два корня: $x = 0,66$ и $x = 0,38$.

Чтобы выбрать правильный из них, вычислим равновесные парциальные давление P_{NO_2} газов для обоих значений x.

$$P_{\text{NO}_2} = 1,00 - 2x = 1,00 - 2 \cdot 0,66 = -0,32 \text{ атм.}$$

$$P_{\text{NO}_2} = 1,00 - 2x = 1,00 - 2 \cdot 0,38 = +0,24 \text{ атм.}$$

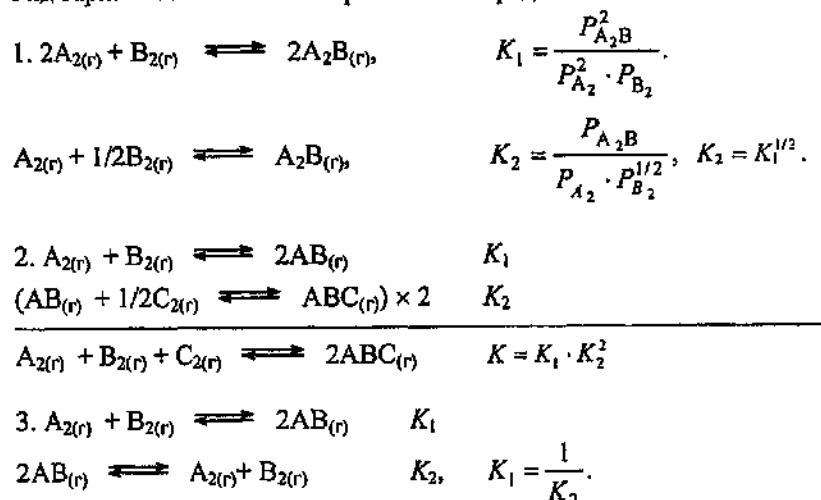
Газ не может иметь отрицательное давление, поэтому оставляем $x = 0,38$.

Отсюда $P_{\text{NO}_2} = 0,24 \text{ атм}$ и $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = x = 0,38 \text{ атм}$.

Комментарий: в данном примере задано парциальное давление реагента в исходном (неравновесном) состоянии и значение константы равновесия K_p . Нужно было определить парциальные значения газообразных компонентов равновесной смеси (при определенной температуре). Эти условия типичны для широкого круга практических задач. Многие из них решаются по изложенной здесь методике. Аналогичную методику принимают также при решении задач, связанных с использованием K_p .

Некоторые математические операции с константами равновесия. Уравнения для расчетов рассмотрим на примере K_p .

Ряд вариантов химического равновесия представим в общем виде:



Встречаются и другие комбинации, но они обычно включают в себя такие же виды операций. Аналогичные математические операции производят при вычислениях, связанных с использованием K_c . Рассмотренные варианты будут применяться при решении последующих задач.

Пример 4.18. Рассмотрим равновесие $N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$ при 25 °С. Общее давление равновесной газовой смеси $P_{\text{общ}} = 2,00 \text{ атм}$. Необходимо вычислить: 1) равновесные значения $P_{N_2O_4}$ и P_{NO_2} ; 2) степень диссоциации $N_2O_{4(r)}$ в равновесной смеси.

Решение. Составим выражение константы равновесия:

$$K'_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

В примере 4.17 дано значение константы равновесия для реакции $2NO_{2(r)} \rightleftharpoons N_2O_{4(r)}$:

$$K''_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = 6,80 \quad (\text{при } 298 \text{ K}).$$

Константы K'_p и K''_p являются обратными друг другу, что позволяет вычислить величину K'_p :

$$K'_p = \frac{1}{K''_p} = \frac{1}{6,80} = 0,147 \quad (\text{при } 298 \text{ K}).$$

Выполним первую часть задания: вычислим равновесные значения $P_{N_2O_4}$ и P_{NO_2} . Поскольку

$P_{\text{общ}} = P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} = 2,00 \text{ атм}$, то, обозначив $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = x$, получим $P_{\text{NO}_2} = 2,00 - x$. Подставим эти величины в выражении для K_p и вычислим значение x .

$$K_p = \frac{(2,00 - x)^2}{x} = 0,147.$$

Решаем квадратное уравнение.

$$(2,00 - x)^2 - 0,147 \cdot x = 0.$$

$$4,00 - 4,00x + x^2 - 0,15x = 0; \quad x^2 - 4,15x + 4,00 = 0.$$

$$x = \frac{4,15 \pm \sqrt{4,15^2 - 4 \cdot 4,00}}{2,00 \cdot 1} = \frac{4,15 \pm 1,10}{2,00};$$

$$x_1 = 2,62; \quad x_2 = 1,52.$$

Первый корень отбрасываем, т.к. P_{NO_2} не может быть отрицательной величиной. Оставляем $x_2 = 1,52$, что позволяет вычислить значения равновесных парциальных давлений газов:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,52 \text{ атм}. \quad P_{\text{NO}_2} = 2,00 \text{ атм} - 1,52 \text{ атм} = 0,48 \text{ атм}.$$

Выполним вторую часть задания: вычислим степень диссоциации $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$.

Определим $P_{\text{N}_2\text{O}_4\text{исх}}$, т.е. $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ в исходном состоянии, когда этот газ до начала реакции был единственный в сосуде. Будем исходить из состава равновесной смеси $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, полагая, что $\text{NO}_{2(\text{г})}$ должен рекомбинироваться в $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$.

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4\text{исх}} = P_{\text{N}_2\text{O}_4\text{равн}} + 0,5P_{\text{NO}_2\text{равн}} = 1,52 \text{ атм} + 0,5 \cdot 0,48 \text{ атм} = 1,76 \text{ атм}.$$

Тогда степень диссоциации

$$\alpha_{\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4\text{равн}}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4\text{исх}}} = \frac{1,52 \text{ атм}}{1,76 \text{ атм}} = 0,864.$$

Существуют равновесия, когда один компонент находится в газообразном состоянии, а другие – в конденсированном.

Рассмотрим равновесие



Для этого равновесия

$$K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Вспомним, что выражение константы гетерогенного равновесия не включает в себя чистые твердые вещества (или чистые жидкости) (см. раздел 3.10).

Пример 4.19. Нагревание CaCO_3 в закрытом сосуде при 727°C приводит к выделению $\text{CO}_{2(\text{г})}$, давление которого достигает $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$. Необходимо определить величину K_p .

Решение. Согласно выражению K_p

$$K_P = P_{\text{CO}_2}.$$

Величина $K_P = 3,9 \cdot 10^{-2}$ (при 727°C).

Комментарий: значения констант равновесия часто приводят без указания единиц СИ.

4.6. Взаимосвязь между K_c и K_P

Равновесие в растворах выражают с помощью концентрационной константы K_c . Но для выражения равновесий в газовых смесях можно использовать как K_c , так и K_P . Величины K_c и K_P взаимосвязаны между собой, и для перевода одной величины в другую имеются математические зависимости.

Соотношение между концентрацией газа в смеси c_i и его парциальным давлением P_i определяется уравнением идеального газа:

$$PV = nRT \quad \text{или} \quad \frac{n_i}{V} = c_i = \frac{P_i}{RT}.$$

Составим выражения K_c и K_P для равновесной смеси газов:



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}; \quad \text{и} \quad K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}.$$

В выражении K_c заменим концентрации газов их парциальными давлениями:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(P_{\text{NO}_2}/RT)^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}/RT} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2/RT}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{K_P}{(RT)^1} \quad \text{или} \quad K_P = K_c(RT)^1.$$

Показатель степени, равный единице, оставлен, чтобы выявить его физический смысл. В уравнение рассматриваемой реакции включен 1 моль реагента и 2 моль продукта. Разность составляет 1 моль. Эта разность численно равна показателю степени в выражении $(RT)^1$.

В общем виде зависимость между K_P и K_c выражается уравнением

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n}, \tag{4.18}$$

где Δn = число молей газообразных продуктов – число молей газообразных реагентов.

Очевидно, могут быть случаи, когда $\Delta n = 0$ и $K_P = K_c$.

Пример 4.20. Для химического равновесия



$K_{P, 298} = 0,147$. Вычислим соответствующую величину $K_{c, 298}$.

Решение. Определим величину Δn .

$$\Delta n = 2 \text{ моль (продукты)} - 1 \text{ моль (реагенты)} = 1.$$

Уравнение (4.18) выразим относительно K_c :

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}.$$

Подставим в это уравнение известные значения и произведём вычисления:

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 0,147 (0,082 \cdot 298)^{-1} = 0,0060 = 6,0 \cdot 10^{-3}.$$

Комментарий: поскольку значение K_p введено в уравнение без указания единиц СИ, не имеет смысла указывать единицы у R и T .

Парциальные давления газов выражают в разных единицах: *атм, Па, мм рт.ст.* Соответственно разные значения имеет величина K_p . Сказанное можно подтвердить примером.

Пример 4.21. Для химического равновесия



$K_{p,298} = 6,80$. Этой величине соответствуют равновесные парциальные давления газов, выраженные в атмосферах (см. пример 4.17).

Вычислим величину $K_{p,298}$ в, если парциальные давления газов выражены в паскалях.

Решение. Составим выражение K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{ атм}}}{(P_{\text{NO}_2, \text{ атм}})^2}.$$

Введём в это выражение фактор пересчета $101325 \text{ Па} / 1 \text{ атм}$, что приводит к выражению

$$K_p = \frac{\left(P_{\text{N}_2\text{O}_4, \text{ атм}} \cdot \frac{101325 \text{ Па}}{1 \text{ атм}} \right)}{\left(P_{\text{NO}_2, \text{ атм}} \cdot \frac{101325 \text{ Па}}{1 \text{ атм}} \right)^2} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} \cdot (101325 \text{ Па})^{-1}.$$

Отсюда

$$K_p = 6,80 \cdot (101325 \text{ Па})^{-1} = 6,71 \cdot 10^{-5} (\text{Па}).$$

Комментарий: показатель степени в выражении $(101325 \text{ Па})^{-1}$ представляет собой Δn . Согласно уравнению реакции: $\Delta n = 1 \text{ моль (продукты)} - 2 \text{ моль (реагенты)} = -1$. В скобках (Па) указывает лишь на то, что при вычислении величины K_p значения P_i приняты в Па .

В общем виде зависимость между $K_p (\text{Па})$ и $K_p (\text{атм})$ выражается уравнением

$$K_p(\text{Па}) = K_p(\text{атм}) \cdot (101325 \text{ Па})^{\Delta n}. \quad (4.19)$$

Таким образом, значение K_p зависит от того, в каких единицах выражены парциальные давления газов. Если значение K_p приведено без указания единиц, то соответствующие равновесные парциальные давления были выражены в атмосферах.

4.7. Некоторые положения кинетической теории идеальных газов

Уравнения идеальных газов объясняют *макроскопические свойства газов* (P , V и T), которые отражают поведение большой массы частиц (атомов, молекул). Однако поведение каждой частицы в отдельности описывается её *положением* и *скоростью*, т.е. *микроскопическими свойствами*. Представляет интерес выяснить, как микроскопические свойства частиц обуславливают закономерность, выраженную соотношением $PV = nRT$. Понимание природы этой взаимосвязи полезно для выяснения причин отклонения свойств реальных газов от идеальных.

Кинетическая теория идеальных газов исходит, прежде всего, из представления о том, что каждая частица газа обладает кинетической энергией

$$E_k = \frac{mv^2}{2},$$

где m — масса частицы; v — скорость движения частицы.

Именно обладание кинетической энергией обуславливает способность частиц двигаться в пространстве. Но дальнейшее поведение частиц в общей системе определяется некоторыми правилами, которые ограничивают это поведение рамками идеального газа. Они следующие:

1. Газы состоят из устойчивых частиц (атомы, молекулы).
2. Частицы газа двигаются быстро (высокий уровень кинетической энергии) и хаотически во всех направлениях внутри объема, они перемещаются по прямой линии от соударения до соударения между собой или со стенками сосуда.
3. Частицы газа обладают массой, но занимают очень малый объем (их рассматривают как точечные массы), соответственно пространство внутри газа представляется, по существу, пустым.
4. Частицы газа не взаимодействуют друг с другом за исключением упругих соударений, продолжительность каждого из которых очень мала.
5. Упругие соударения между частицами и частиц со стенками сосуда приводят к изменению направления их движения, но при упругих соударениях частицы полностью сохраняют свою кинетическую энергию.
6. Средняя кинетическая энергия частиц идеального газа пропорциональна температуре по шкале Кельвина, и при одинаковой температуре все идеальные газы имеют равную среднюю кинетическую энергию частиц.

Рассмотрим движение частиц идеального газа в сосуде, имеющем форму куба со стороной l . Рёбра куба сориентированы вдоль осей x , y и z . При хаотическом движении частиц можно принять, что они распределяются между направлениями осей таким образом, что $1/3$ из них движется вдоль каждой оси, т.е. имеет векторные значения средних скоростей $\vec{v}_x$, $\vec{v}_y$ или $\vec{v}_z$. Если частица движется в любом направлении, не

совпадающем с осями, то вектор её скорости можно разложить на три составляющие вдоль каждой оси. Суммирование составляющих векторов вдоль каждой оси приведёт к значению $1/3$ от общего числа частиц, как если бы частицы двигались строго в направлении оси.

Пусть частица движется вдоль оси x и испытывает упругое соударение со стенкой, расположенной перпендикулярно этой оси. Момент частицы равен $m\vec{v}_x$. В результате упругого соударения частица сохраняет момент той же величины, но изменяет направление движения на 180° , т.е. приобретает векторное значение $-\vec{v}_x$. При этом условии полное изменение момента частицы в среднем равно $2mv_x$. Поскольку удары частиц о стенку создают давление, перейдем далее к интерпретации давления.

Давление P пропорционально средней силе ударов частиц о стенку, умноженной на число ударов. Вначале рассмотрим удары одной частицы. Сила ударов частицы о стенку равна скорости, с которой изменяется момент частицы при её упругих соударениях со стенкой:

$$F = \frac{2mv_x}{\Delta t},$$

где Δt — интервал времени.

Величина

$$\Delta t = \frac{2l_x}{v_x},$$

где $2l_x$ — путь, который проделывает частица между соударениями с одной и той же стенкой.

Отсюда

$$F = \frac{2mv_x \cdot v_x}{2l_x} = \frac{mv_x^2}{l_x}.$$

Если в системе N частиц и из них $1/3$ N частиц соударяется с выбранной нами стенкой, то общая сила взаимодействия частиц со стенкой

$$F_{\text{общ}} = \frac{N}{3} \cdot \frac{mv_x^2}{l_x}.$$

Давление определяется соотношением

$$P = F_{\text{общ}}/S,$$

где S — площадь стенки.

Поскольку сосуд кубический, то $l_x = l_y = l_z = l$ и $S = l^2$.

$$\text{Отсюда } P = F_{\text{общ}}/l^2.$$

Соответственно $v_x = v_y = v_z = v$.

Подставим в соотношение для P выражение $F_{\text{общ}}$:

$$P = \frac{F_{\text{общ}}}{l^2} = \frac{N}{3} \cdot \frac{mv^2}{l^3} = \frac{N}{3} \cdot \frac{mv^2}{V}.$$

В итоге получаем

$$PV = 1/3 Nmv^2. \quad (4.20)$$

Поскольку Nmv^2 – постоянная величина, то $PV = \text{const}$, что представляет собой математическое выражение закона Бойля.

Используя выражение (4.20), можно вывести уравнение идеального газа.

Перепишем выражение (4.20) в следующем виде:

$$PV = \frac{2}{3} N \cdot \frac{mv^2}{2}. \quad (4.21)$$

Уравнение (4.21) показывает взаимосвязь между произведением $P \cdot V$ и кинетической энергией частиц, т.к.

$$\frac{mv^2}{2} = E_k.$$

Поскольку кинетическая энергия частиц пропорциональна температуре по шкале Кельвина, то $E_k = k'T$, где k' – коэффициент пропорциональности. С другой стороны, число частиц N пропорционально числу молей газа: $N = k''n$.

Подставим эти выражения в уравнение (4.21) и получим

$$PV = \frac{2}{3} k'' n \cdot E_k = \frac{2}{3} k'' n \cdot k' T = n \left(\frac{2}{3} k' \cdot k'' \right) T.$$

Произведение постоянных $\left(\frac{2}{3} k' \cdot k'' \right)$ есть величина постоянная, которая соответствует универсальной газовой постоянной R . Проведя замену, приходим к известному уравнению (4.9):

$$PV = nRT.$$

Таким образом, кинетическая теория идеальных газов позволяет вывести уравнение идеального газа, описывающее макроскопические свойства газа.

4.8. Истечение газов через отверстие в сосуде и диффузия

Кинетическая теория газов объясняет скорость их истечения через отверстие в сосуде, т.е. *эффузию* газов, и явление *диффузии*, когда газы самопроизвольно смешиваются друг с другом. При диффузии газов остаются постоянными такие их свойства, как V , P , T и n , и процесс этот не сопровождается изменением кинетической энергии частиц газов. Кроме того, скорость диффузии относительно низка, в то время как ско-

рость движения частиц газа оценивается сотнями метров в секунду. Два последних положения требуют пояснения.

Начнем со скорости частиц газа. Для одного моля газа ($n = 1$) уравнение идеального газа имеет вид

$$PV = RT.$$

Согласно уравнению (4.20)

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2,$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость движения частиц газа; m — масса частицы газа.

Поскольку используем 1 моль газа, то N частиц равно числу Авогадро и

$$PV = \frac{1}{3} M \bar{v}^2,$$

где M — молекулярная масса газа ($N_A \cdot m$).

Правую часть этого соотношения можно приравнять к RT , т.к. $PV = RT$. Тогда $\frac{1}{3} M \bar{v}^2 = RT$.

Отсюда

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (4.22)$$

Величину $\bar{v}$, вычисленную по уравнению (4.22), иногда называют *среднеквадратичной скоростью* молекул газа. Зависимость (4.22) называют *законом Грахама*, который утверждает, что *скорость истечения газа через отверстие в сосуде, т.е. скорость эффузии, обратно пропорциональна молярной массе газа (при постоянных T и P)*.

Используя уравнение (4.21), можно получить ещё одну полезную зависимость. Кинетическая энергия частиц 1 моль газа выражается соотношением:

$$E_k = N_A \cdot \frac{m \bar{v}^2}{2}. \quad (4.23)$$

Уравнение (4.21) для 1 моль газа имеет вид

$$PV = \frac{2}{3} N_A \frac{m \bar{v}^2}{2} \quad \text{или} \quad PV = \frac{2}{3} E_k \quad \text{и} \quad RT = \frac{2}{3} E_k.$$

Следовательно, кинетическая энергия частиц 1 моль газа

$$E_k = \frac{3}{2} RT. \quad (4.24)$$

Из уравнения (4.24) следует равенство кинетической энергии одинаковых количеств частиц любых идеальных газов при данной температуре. Чтобы изменить кинетическую энергию идеального газа, нужно изменить T .

Пример 4.22. Определим, во сколько раз скорость эффузии H_2 выше, чем скорость эффузии O_2 .

Решение. Составим уравнение (4.22) для каждого газа и получим их отношение:

$$v_{\text{эф}}(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}}, \quad v_{\text{эф}}(\text{O}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{O}_2}}}, \quad \frac{v_{\text{эф}}(\text{H}_2)}{v_{\text{эф}}(\text{O}_2)} = \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}}}.$$

Подставим в последнее из этих выражений значения M_{O_2} и M_{H_2} и произведём вычисления:

$$\frac{v_{\text{эф}}(\text{H}_2)}{v_{\text{эф}}(\text{O}_2)} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4.$$

Комментарий: скорость эффузии H_2 в 4 раза выше, чем O_2 . Очевидно, эффузия – один из путей разделения газов.

При разделении газообразных соединений изотопов одного и того же элемента отношение скоростей эффузии будет значительно меньше, чем для разных газов, но высокие степени разделения изотопов могут быть достигнуты при многократном повторении операций эффузии. В технологии для разделения газообразных веществ, включая газообразные соединения изотопов, используют мембраны, т.е. перегородки с большим числом отверстий.

Пример 4.23. Оценим скорость эффузии H_2 при 293 К.

Решение. Для расчета используем уравнение (4.22).

$$v_{\text{эф}}(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}} = \left(\frac{3 \cdot 8,31 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^2 / (\text{с}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{моль} \cdot \text{H}_2) \cdot 293 \text{ К}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{H}_2 / \text{моль} \cdot \text{H}_2} \right)^{\frac{1}{2}} = 1910 \text{ м/с}.$$

Комментарий: молярная масса H_2 имеет низкое значение, и скорость эффузии водорода самая высокая среди молекулярных газов. И ещё: нужно обратить внимание на единицы R и M_{H_2} . Именно такой выбор единиц СИ приводит в конечном итоге к единицам скорости, м/с.

Скорость эффузии газов не вполне соответствует средней скорости движения частиц газа. Для определения средней скорости частицы используют соотношение

$$v_{\text{сред}} = \frac{\sum v}{N},$$

где v – скорость движения каждой частицы; N – число частиц.

В отличие от $v_{\text{сред}}$ скорость $v_{\text{эф}}$, вычисленная по уравнению (4.22), является скоростью молекул со средней кинетической энергией. Поэтому численные значения $v_{\text{эф}} \neq v_{\text{сред}}$.

Выход частиц газа из сосуда через отверстие определяется не только их кинетической энергией. Каждая частица движется совершенно беспорядочно в пространстве сосуда и случайным образом должна попасть в отверстие. Вероятность такого события пропорциональна не только кинетической энергии частиц, но и площади сечения отверстия и концентрации газа в сосуде. Все эти факторы вместе определяют скорость эффузии.

Перенос частиц газа в отсутствие его макроскопического потока называют **диффузией**. Для прохождения диффузии необходим градиент концентраций. Если рассмотреть диффузионный поток газа в направлении оси x , то

$$I_x = -D \frac{dc}{dx}, \quad (4.25)$$

где I_x – плотность потока газа в направлении оси x , $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации газа вдоль того же направления, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-4}$; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, диффузия происходит, если в какой-то части объема имеется повышенная концентрация газа. Диффузия идёт в направлении, где концентрация газа ниже или данный газ совсем отсутствует. В результате диффузии концентрация газа понижается, что отражает знак «минус» в уравнении (4.25).

Диффузия является результатом хаотического движения частиц газа. Отдельная частица может двигаться в любом направлении, независимо от наличия градиентов концентрации газа. Если частиц много, то вероятность их движения в определённом направлении такая же, как и в любых других направлениях, но плотность потока частиц в каждом из них будет пропорциональна концентрации газа. Если вдоль оси x проявляется градиент концентрации газа, то с той стороны, где концентрация газа выше, плотность потока частиц будет больше, а с другой стороны, где концентрация газа ниже, плотность потока частиц будет меньше. Разность между ними определит направление и интенсивность диффузии.

Если убрать перегородку между двумя газами, то их смешение за счет диффузии частиц представляется достаточно длительным процессом. Это объясняется хаотическим движением частиц газа, и каждая частица одного газа может пройти значительный путь, изменяя направление своего движения, прежде чем она окажется в той части сосуда, которую ранее занимал другой газ.

4.9. Реальные газы

Кинетическая теория идеального газа исключает взаимодействие его частиц между собой. Предполагается, что соударения частиц имеют чисто упругий характер, продолжительность каждого соударения очень мала и сами частицы представляют собой точечные массы, т.е. практически не обладают объемом (см. раздел 4.7). Таким образом, сосуд, заполненный одним газом или смесью газов, выступает как пустой по отношению к следующему введенному в него газу, а объем любого газа равен объему сосуда. Как уже отмечалось (раздел 4.1), реальные газы при низких давлениях и высоких температурах достаточно хорошо подчиняются законам идеальных газов. Но при повышении давления (обычно значительно выше 1 *атм*) и низких температурах поведение реальных газов осложняется.

Отклонение свойств реальных газов от вычисленных по законам идеальных газов объяснил в 1873 г. голландский физик Ян Дидерик Ван дер Ваальс (1837 – 1923). Он определил *сжимаемость газов* Z , которая согласно уравнению идеального газа выражается соотношением

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1.$$

Например, при повышении P (сжатии газа) произведение PV для 1 *моль* идеального газа равно 22,41 *атм* · л / *моль*, что и должно обеспечивать постоянство соотношения в целом. При изменении T это соотношение также не должно нарушаться.

Эксперименты с реальными газами показали, что отклонение их свойств происходит как в положительную, так и в отрицательную сторону от свойств идеального газа. При низких температурах и давлениях сжимаемость реальных газов оказалась выше, чем идеальных. Это можно объяснить притяжением молекул газа друг к другу. Но при высоких давлениях сжимаемость реальных газов становится, наоборот, меньше, чем идеальных. При высоких давлениях концентрация молекул газа повышается и доля их объема в общем объеме газа становится существенной. И поскольку молекулы газа несжимаемы, часть объема выпадает из сжатия.

Результаты этих наблюдений обобщены в *уравнении Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT, \quad (4.26)$$

где a – коэффициент, учитывающий взаимодействие частиц газа; b – член уравнения, учитывающий уменьшение свободного объема газа за счет присутствующих молекул. Значения a и b индивидуальны для каждого газа.

Для идеального газа выполняется уравнение $PV = nRT$. Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса для реального газа нужно вносить изменения: V заменить величиной $(V - nb)$, а P – величиной $(P + a \cdot n^2 / V^2)$. При замене V на $(V - nb)$ вычитается объем, занимаемый молекулами (их количество n моль). Отношение n/V выражает концентрацию молекул газа. Взаимодействие между молекулами и давление газа пропорциональны концентрации газа. За счет взаимодействия молекул давление реального газа понижается по сравнению с давлением идеального газа. Поэтому при корректировке уравнения идеального газа, чтобы оно соответствовало реальному газу, к измеренному значению P необходимо добавить величину $a \cdot n^2 / V^2$.

Значения a и b для некоторых газов приведены в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3. Значения констант Ван-дер-Ваальса для некоторых газов

Газ	$a, \text{л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$
H ₂	0,2444	0,02661
O ₂	1,360	0,03183
N ₂	1,390	0,03913
Cl ₂	6,493	0,05622
CO ₂	3,592	0,04267
NO ₂	5,284	0,04424
SO ₂	6,865	0,05679
CH ₄	2,253	0,04278
H ₂ O	5,464	0,03049

В настоящее время получены более точные уравнения для вычисления свойств реальных газов, но уравнение Ван-дер-Ваальса продолжают использовать, учитывая его простую форму.

Пример 4.24. Газ NO₂ в количестве 1,00 моль находится под давлением 50 атм при 25 °С. Определим объем газа, используя для вычислений уравнения: а) идеального газа, б) Ван-дер-Ваальса. Сопоставим между собой результаты вычислений.

Решение. Для вычислений используем следующие уравнения:

$$V = nRT/P, \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Значения констант Ван-дер-Ваальса: $a = 5,284 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0,04424 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
Результаты вычислений:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1,00 \text{ моль} \cdot 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}}{50 \text{ атм}} = 0,49 \text{ л}.$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT,$$

$$\left(50 \text{ атм} + \frac{5,284 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} / (\text{моль})^2}{V^2}\right) \cdot (V - 0,0442 \text{ л} / \text{моль}) = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}.$$

Для приближенного решения уравнения примем $V = 0,49 \text{ л}$ и подставим это значение в выражение поправочного коэффициента a/V^2 . Решение уравнения приводит к величине $V = 0,36 \text{ л}$. При операциях с единицами СИ принимаем $V, \text{ л/моль}$, что соответствует 1 моль NO_2 (количество, заданное в примере).

Вывод: при переходе к давлениям порядка 50 атм объем реального газа оказался меньше объема идеального газа. Проявилось взаимодействие между молекулами газа.

Применение законов идеального газа для реальных газов считается допустимым, если температура близка к 273 К и давление не превышает нескольких атмосфер (иногда десятков атмосфер). Однако отклонения в значительной мере определяются природой самого газа. Например, существенные отклонения от закона Бойля ($P \cdot V = \text{const}$) для $\text{CO}_{2(g)}$ и $\text{NH}_{3(g)}$ проявляются при совсем низких давлениях, включая единицы атмосфер. Даже при стандартных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$) молярный объем $V_m(\text{CO}_2) = 22,260 \text{ л/моль}$ и $V_m(\text{NH}_3) = 22,079 \text{ л/моль}$, в то время как молярный объем идеального газа $V_m = 22,414 \text{ л/моль}$.

Список рекомендуемой литературы

1. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб: Химия, 1995. 624 с.
2. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1995. 212 с.

Вопросы к главе 4

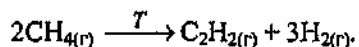
- 4.1. Каким образом проявляется давление газа? Каково соотношение между силой и давлением? Каким образом атмосферное давление связано с силой гравитационного поля? В каких единицах СИ выражается давление и каковы соотношения между разными единицами давления?
- 4.2. Что выражают законы идеальных газов? Представьте в форме уравнений законы Бойля, Гей-Люссака – Шарля, Авогадро и Клайпейрона – Менделеева. Выведите каждое из этих уравнений, исходя из уравнения идеального газа.
- 4.3. Как можно определить молекулярную массу неизвестного газа, используя законы идеальных газов? Можно ли вычислить молярную массу газа, если известны его плотность ρ и давление P ?

- 4.4. Что означает понятие «парциальное давление газа»? В чем сущность закона Дальтона о парциальных давлениях? Как можно вычислить парциальное давление некоторого газа, если известен состав газовой смеси, в которую он входит, и общее давление газовой смеси?
- 4.5. Правильно ли утверждение, что при вычислении парциального давления любого газа, входящего в состав газовой смеси, можно использовать как молярную, так и объемную долю газа?
- 4.6. Для некоторой реакции, участниками которой являются как конденсированные вещества, так и газы, известны объемы, массы, общее число молекул (или формульных единиц) для всех участников. Если взять отношения значений каждой из перечисленных величин для всех участников реакции, то какие из них относятся как простые целые числа, а какие не подпадают под это правило?
- 4.7. Константу равновесия K_p выражают через парциальные давления газов. Но часто встречаются химические реакции, в которых участвуют не только газы, но и конденсированные вещества. Существуют ли какие-либо особенности составления математического выражения константы равновесия K_p для реакций в гетерогенных системах?
- 4.8. Если известно значение $K_{p(\text{пр})}$ прямой реакции, то как можно вычислить значение $K_{p(\text{обр})}$ обратной реакции? Если суммируются уравнения химических реакций, то какие математические операции выполняют со значениями констант равновесия отдельных реакций, чтобы получить значение константы равновесия суммарной реакции? А как можно использовать известное значение константы равновесия суммарной реакции, чтобы вычислить значение константы равновесия одной из суммируемых реакций? Какие величины при этом также должны быть известными?
- 4.9. В каких условиях значения констант равновесия K_c и K_p для одних и тех же реакций совпадают между собой, а в каких – различаются? Как выразить взаимосвязь между K_c и K_p в форме уравнения?
- 4.10. Как кинетическая теория идеальных газов устанавливает взаимосвязь между их микроскопическими и макроскопическими свойствами? Какими правилами ограничивается поведение частиц идеальных газов? Проинтерпретируйте понятие «давление газа» с позиций кинетической теории. Повторите вывод уравнения идеального газа, руководствуясь основными положениями кинетической теории.
- 4.11. Какие явления называются эффузией газов и диффузией?
- 4.12. Как согласно закону Грахама представляется взаимосвязь между скоростью истечения газа через отверстие в сосуде и его молекулярной массой? Как можно оценить эффективность разделения двух газов с помощью эффузии? Какими путями достигается повышение эффективности разделения газов в процессах эффузии, в том числе при разделении изотопов (газообразные соединения)?
- 4.13. Чем объясняется возможность проявления направленного потока частиц газа при диффузии, в то время как явление диффузии связано с хаотическим движением частиц? Почему диффузионные процессы характеризуются относительно низкими скоростями, несмотря на высокие скорости движения частиц? Объясните также тот факт, на первый взгляд удивительный, что существует движущая сила, которая вызывает процесс диффузии, проявляющийся в изменении макроскопического свойства той или иной части системы, однако диффузионные процессы в идеальных газах не сопровождаются тепловыми эффектами.

- 4.14. Вспомните правила, которые определяют поведение частиц идеального газа. Какие из них и почему не выполняются для реальных газов? При каких условиях законы идеального газа считаются приемлемыми для реальных газов, а при каких – отклонения становятся существенными?
- 4.15. Какие поправки внесены в уравнение Ван-дер-Ваальса по сравнению с уравнением идеального газа? Проследите зависимость величины этих поправок от состава молекул газов (вид и число атомов) (см. табл. 4.3).

Задачи для самостоятельного решения к главе 4

- 4.16. Манометр показывает, что давление газа в герметичной емкости равно 2,53 атм. Выразите это же давление в паскалях.
- 4.17. Давление пара воды при 95 °С составляет 633,9 мм рт.ст. Выразите это же давление в паскалях и атмосферах.
- 4.18. Отобрали 0,100 м³ воздуха и сжали его, получив объем 25 л. Вычислите давление сжатого воздуха при условии, что его объемы до сжатия и после измерены при одинаковых температурах?
- 4.19. Газ в пространстве под свободно перемещающимся поршнем занимал объем 5,0 л при 25 °С. Какой объем он будет занимать после нагревания до 50 °С?
- 4.20. Какой объем занимает при стандартных условиях 0,12 моль O₂? Какова масса O₂, занимающего этот объем? Какое количество молекул O₂ в данном объеме?
- 4.21. Во сколько раз 1 л аргона тяжелее 1 л гелия?
- 4.22. Вычислите объем, занимаемый 10,0 г O₂ при 25 °С и давлении 1 атм. Обратите внимание на выбор величины *R* с учетом необходимости согласования единиц СИ при выполнении вычислений.
- 4.23. Определите, какой газообразный углеводород содержится в герметичном сосуде объемом 5,5 л, если известно, что масса газа равна 6,3 г, давление 740 мм рт.ст. и температура 18 °С.
- 4.24. Фосфор получают из Ca₃(PO₄)₂ путем восстановления углем в электрической печи при 1400 – 1500 °С. Фосфор выделяется в виде паров. Определите состав молекул фосфора в парах, если известно, что при давлении 1 атм фосфор в количестве 21,0 г занимает объем 1,15 л.
- 4.25. Ацетилен получают путем высокотемпературного крекинга метана:



Какую плотность будет иметь смесь газов при давлении 101,3 кПа?

- 4.26. В составе пробы воздуха обнаружен метан, его содержание достигло 3,5 %. Каково парциальное давление метана в смеси газов?
- 4.27. При давлении 101,3 кПа отобрана проба смеси газов объемом 1,0 л, в которой обнаружено: 0,10 г CH₄, 0,32 г C₂H₆ и 0,55 г C₃H₈. Каково парциальное давление каждого газа в этой смеси?
- 4.28. Смесь кислорода и азота, имеющая массу 11,7 г, занимает объем 10,00 л при 25 °С и *P* = 1,00 атм. Вычислите состав смеси в массовых долях.
- 4.29. В герметичном сосуде, имеющем объем 10 л, проведена реакция взаимодействия 30,0 г карбида кальция с водой (небольшой избыток). Практический выход реакции равен 80 % от теоретического. В результате реакции температура в сосуде

поднялась до 80° С. Вычислите общее давление газов и молярную долю паров воды в сосуде.

- 4.30. Вычислите значение K_p для реакции $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$ при 625 °С, используя известные значения равновесных парциальных давлений газов: $P_{\text{SO}_3} = 0,70 \text{ атм}$, $P_{\text{SO}_2} = 0,12 \text{ атм}$ и $P_{\text{O}_2} = 5,20 \text{ атм}$.
- 4.31. Равновесие реакции $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(г)}$ при 2200 °С характеризуется константой равновесия $K_p = 0,050$. Вычислите равновесные парциальные давления газов, если в качестве исходного вещества был выбран воздух.
- 4.32. Вычислите значения K_p для реакции $\text{C}_{(к)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}$, используя известные значения K_p для следующих реакций: $\text{C}_{(к)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)}$, $K_p = 2,9 \cdot 10^{10}$ и $\text{CO}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}$, $K_p = 1,7 \cdot 10^{10}$.
- 4.33. Карбонат кальция в количестве 15,0 г нагрет до 900 °С в герметичном сосуде, объем которого равен 2,5 л. Равновесие реакции $\text{CaCO}_{3(к)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$ характеризуется константой равновесия $K_p = 1,04 \text{ (атм)}$. Вычислите долю CaCO_3 , разложившегося в данных условиях.
- 4.34. Для каждой из следующих реакций:
 $\text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6(g)}$,
 $\text{C}_2\text{H}_{6(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$,
 $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$,
 составьте уравнение, характеризующее взаимосвязь между K_p и K_c .
- 4.35. Для реакции синтеза фосгена $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$ при 400 °С константа равновесия $K_c = 1,25 \cdot 10^3$. Вычислите соответствующие ей значения $K_p \text{ (атм)}$ и $K_p \text{ (Па)}$.
- 4.36. Используя уравнение $PV = \frac{2}{3} N \cdot \frac{mv^2}{2}$, докажите, что произведение PV есть величина постоянная при неизменных числе молей газа n и температуре T .
- 4.37. Вычислите среднеквадратичную скорость молекул N_2 в воздухе при 20 °С. Обратите внимание на выбор величины R (8,321 кДж/(К·моль)). Другие величины, используемые при вычислении, должны иметь соответствующие единицы СИ.
- 4.38. Представим, что в контейнере содержатся два газа – СО и CO_2 . Происходит утечка газов через тонкое отверстие. Вычислите отношение скоростей эффузии указанных газов. Сделайте заключение о том, для молекул какого газа – СО или CO_2 , скорость эффузии выше. Сформулируйте в общем виде зависимость скорости эффузии молекул газа от его молекулярной массы.
- 4.39. Проанализируйте уравнение $I_x = -D \frac{dc}{dx}$, определяющее диффузионный поток газа в направлении оси x , и ответьте на вопросы: что выражают в этом уравнении величины dc/dx и D , какой смысл имеет знак «минус», является ли величина dc/dx постоянной вдоль оси x ?
- 4.40. $\text{CO}_{2(г)}$ в количестве 1,00 моль находится в сжатом состоянии при 25 °С, его объем равен 62,5 мл. Вычислите давление газа, используя уравнение Ван-дер-Ваальса (а) и уравнение идеального газа (б). Сопоставьте полученные значения давления и укажите условия, которые привели к большому различию результатов вычислений. Какое из вычисленных значений целесообразно принять в качестве искомой величины?

Термохимия.

Элементы химической термодинамики

5.1. Введение в термохимию. Системы, параметры, процессы

Основная часть химических реакций сопровождается выделением или поглощением теплоты (см. раздел 1.5). Теплота является одной из форм энергии. Взаимосвязь между теплотой и другими формами энергии изучает *термодинамика*. Одним из разделов термодинамики является *термохимия*. Она изучает тепловые эффекты, которыми сопровождаются химические реакции.

Термодинамика базируется на трех законах природы, которые сформулированы в результате обобщения человеческого опыта. Их называют законами или началами термодинамики. Из них выводят другие положения термодинамики путем логических рассуждений. Первый закон термодинамики утверждает, что полная энергия вселенной, включая все её формы, постоянна (см. раздел 1.5). Отсюда следует эквивалентность превращения энергии при переходе её из одной формы в другую. Со вторым и третьим законами термодинамики мы познакомимся в последующих разделах этой главы. Применением законов термодинамики к химическим реакциям занимается *химическая термодинамика*. Главная задача химической термодинамики – *предсказание направления и полноты протекания химических реакций*.

Обычно предметом исследования термодинамики является *термодинамическая система*, в качестве которой может быть выбрана любая часть пространства. В целом система и окружающее её пространство (окружение) составляют вселенную (см. раздел 1.5):

$$\text{Система} + \text{окружение} = \text{вселенная}.$$

Система и окружающее пространство находятся в прямом или косвенном контакте друг с другом. Они могут обмениваться материей и энергией. В зависимости от характера этого обмена выделяют следующие типы систем:

изолированные – нет обмена ни энергией, ни материей;

закрытые – идет обмен энергией, но нет обмена материей;

открытые – идет обмен и энергией, и материей.

Примером изолированной системы может быть идеальный, абсолютно герметичный термостат. Вероятно, в качестве изолированной системы можно рассматри-

вать всю вселенную. Не зная её границ, мы тем не менее утверждаем, что масса и энергия в своей совокупности сохраняются во вселенной.

Закрытые системы отделены от окружающего пространства границей раздела (оболочкой), которая пропускает энергию, но непроницаема для вещества. К таким системам относится, например, герметичный химический реактор, который можно нагревать или охлаждать.

Открытых систем много. Например, такой системой является колба с раствором, которую поставили на нагревательный прибор для упаривания жидкости и кристаллизации соли. Пары воды улетучиваются из этой системы.

Окружающее пространство обычно превосходит систему по объему, массе, энергии и другим показателям в бесконечно большое число раз. Оно представляет собой неограниченный по масштабам резервуар материи и энергии. Когда из системы в окружающее пространство (или наоборот) переходят вещество, энергия, то все характеристики окружающего пространства остаются в конечном итоге без изменения. Могут быть лишь местные временные изменения свойств.

Химические системы удобно описывать, применяя в качестве переменных T (температура), P (давление), V (объем), c (концентрация). Их можно измерить, и все они являются *термодинамическими свойствами* системы. Для T , P , V и c существуют абсолютные шкалы значений: нуль означает отсутствие свойства, положительные значения – проявление свойства. Некоторые свойства зависят от количества вещества, другие нет. *Экстенсивные свойства*, такие свойства как масса, объем, энергия, зависят от количества вещества. Сравните по энергии, например, ручей и большую реку. Их энергия различна. *Интенсивные свойства*, например давление, температура, концентрация, не зависят от количества вещества. Действительно, в большой и малой реке концентрация примесей в воде может быть одинаковой.

Совокупность значений термодинамических свойств характеризует *термодинамическое состояние* системы. Часто состояние системы может быть задано ограниченным числом параметров, так как они взаимосвязаны друг с другом. Термодинамические свойства, наименьшее количество которых необходимо для описания состояния системы, называют *термодинамическими параметрами* состояния системы. Например, для идеального газа хорошо известно соотношение (при $n = 1$) $P = RT / V$. Поскольку R – постоянная величина, то для характеристики состояния идеального газа достаточно использовать два любых переменных параметра (переменные величины).

В системе могут происходить изменения, связанные с переходом её из одного состояния в другое. Всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из её термодинамических свойств, называется *термодинамическим процессом*.

Если изменение термодинамического свойства зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода, то такое свойство называется *функцией состояния*. Примерами функций состояния являются T , P , V , E . Их обычно обозначают заглавными буквами. Существуют также *функции перехода*, которые зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое. К ним в общем случае относится *теплота* q и *работа* w . Их обозначают строчными буквами.

Рассмотрим аналогию из области механики: подъем груза на гору может быть осуществлён разными путями (подъём с помощью блоков, качение по наклонной плоскости и др.) При этом будет затрачена разная работа с учетом, например, разных затрат на преодоление трения. В то же время изменение потенциальной энергии груза зависит только от разности верхнего и нижнего

уровней и совершенно не зависит от способа подъема груза. В отличие от работы энергия – функция состояния системы.

При прохождении *процессов* в термодинамических системах изменяются одни параметры, но могут оставаться постоянными другие. Условия прохождения процессов специально оговариваются. По этому признаку различают процессы:

изотермические (T постоянна; $\Delta T = 0$);

изобарические (P постоянно; $\Delta P = 0$);

изохорические (V постоянен; $\Delta V = 0$);

изобарно-изотермические (T и P постоянны; $\Delta T = 0$, $\Delta P = 0$);

изохорно-изотермические (T и V постоянны; $\Delta T = 0$; $\Delta V = 0$);

адиабатические (нет теплообмена системы с окружающим пространством, $\Delta q = 0$).

Ещё раз напомним об *экзотермических* и *эндотермических* процессах. В первом случае теплота переходит из системы в окружающее пространство, во втором – в обратном направлении.

До сих пор говорилось об изменениях состояний системы, т.е. о процессах. Но система может находиться в *состоянии равновесия*. Состояние системы называется равновесным, если макроскопические свойства системы не изменяются. В системе в условиях равновесия продолжается движение микрочастиц (молекул, атомов, ионов), они соударяются, реагируют между собой. Но при большом числе частиц скорость любой из таких реакций уравнивается скоростью реакции противоположного направления. Соблюдается *принцип микроскопической обратимости*. В итоге на макроскопическом уровне изменений нет. Так, в условиях динамического равновесия не происходит никаких суммарных изменений концентраций веществ, заключенных в системе.

Обратите внимание также на важные понятия – *термодинамически обратимые* и *термодинамически необратимые* процессы. Смысл их несколько иной, чем ответ на вопрос: можно ли реакцию, которая прошла в одном направлении, заставить идти в обратном направлении? При термодинамически обратимых процессах изменение переменного параметра идет за счет бесконечно малых приращений. В термодинамически необратимых процессах изменение параметра происходит за счет *больших* по величине приращений. Чтобы лучше ощутить разницу между этими процессами рассмотрим пример: процесс расширения идеального газа.

Представим газ в сосуде под поршнем. Допустим, что поршень не имеет массы, передвигается без трения. Такие свойства поршня позволяют всё внимание сосредоточить лишь на свойствах газа. На поршень изнутри давит газ, его давление $P_{\text{внутр}}$. Снаружи давление $P_{\text{внеш}}$. В условиях равновесия $P_{\text{внутр}} = P_{\text{внеш}}$. Пусть в некоторый момент времени $P_{\text{внутр}}$ возрастает на *бесконечно малую величину* dP . Газ немного расширится, поршень передвинется. Но если в следующий момент времени $P_{\text{внеш}}$ будет больше $P_{\text{внутр}}$ на бесконечно малую величину dP , то произойдет очень небольшое сжатие газа под поршнем. Наблюдается полная обратимость процесса. Такой процесс *термодинамически обратим*.

В другой ситуации $P_{\text{внутр}}$ значительно больше $P_{\text{внеш}}$, что задает направление процесса. В этом случае повышение $P_{\text{внеш}}$ на бесконечно малую величину dP не приведёт к изменению направления процесса. Он будет идти в одном направлении – в

направлении расширения газа под поршнем. Такой процесс в термодинамическом смысле является необратимым.

5.2. Температура, теплота, теплоёмкость

Температура является свойством, которое характеризует *тепловое равновесие* между телами. Тела оказываются в тепловом равновесии, когда между ними нет самопроизвольного перехода теплоты. Если состояние *A* находится в тепловом равновесии с состоянием *B*, а состояние *B* – в тепловом равновесии с состоянием *C*, то состояние *A* будет также находиться в тепловом равновесии с состоянием *C*. Эта зависимость проявляет общий характер, и её иногда называют *нулевым законом термодинамики*.

Если тела, находящиеся в контакте, имеют разные температуры, то *теплота будет переходить от нагретого тела к холодному* (это одна из формулировок *второго закона термодинамики*).

Тела могут обладать различными видами энергии, но они не могут обладать теплотой.

Теплота q обычно обнаруживается как форма кинетической энергии, которая переходит от одного тела к другому при разности температур между ними. То же самое можно сказать о теплообмене между системой и окружением. Как и другие формы энергии, теплоту измеряют в джоулях (Дж). Ранее единицей энергии была калория (кал). Соотношение между ними:

$$4,184 \text{ Дж} = 1 \text{ кал.}$$

Знак теплоты q определяют в зависимости от того, приводит ли теплообмен к повышению или понижению энергии системы. Согласно термодинамической системе знаков если система принимает теплоту из окружающего пространства, то теплоте приписывают положительный знак ($q > 0$). Такой процесс является *эндотермическим*. При передаче теплоты из системы в окружающее пространство энергия системы понижается, и в этом случае принято считать, что теплота имеет отрицательный знак ($q < 0$), процесс является *экзотермическим*.

Если тело (вещество) поглощает теплоту, то его температура повышается. Между количеством теплоты, поглощенной (отданной) веществом, и изменением температуры вещества существует прямая пропорциональная зависимость:

$$q = C \cdot m \cdot (T_2 - T_1), \quad (5.1)$$

где C – удельная теплоёмкость вещества; m – масса вещества.

Нередко употребляется термин «тепловой эффект химической реакции» Q , который равен теплоте, выделенной или поглощенной системой при протекании в ней химической реакции*. Уравнение химической реакции, в котором указан тепловой эффект и фазовое состояние веществ, называют *термохимическим уравнением*.

* В так называемой *термохимической системе знаков* тепловой эффект экзотермической реакции считают положительным, а эндотермической реакции – отрицательным. В настоящее время термохимическая система знаков не рекомендована к употреблению.

При измерении теплового эффекта требуется соблюдение следующих условий: система в ходе химической реакции не должна совершать работы иной, чем работа расширения, и температуры продуктов реакции и исходных веществ должны быть равны. Удельная теплоёмкость есть *теплота, которая требуется, чтобы повысить температуру одного грамма вещества на один градус по шкале Цельсия (или по шкале Кельвина), Дж / (моль · °С)*. Желательно, чтобы при определении теплоёмкости разность температур была наименьшей, т.е.

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{\Delta T} \quad \text{при} \quad \Delta T \rightarrow 0,$$

т.к. величина теплоёмкости веществ зависит от температуры и принимается постоянной в небольших интервалах температур.

Молярная теплоёмкость. Если количество вещества выразить в молях, то получим молярную теплоёмкость C_n Дж / (моль · °С).

$$q = C_n \cdot n(T_2 - T_1), \quad (5.2)$$

где C_n – молярная теплоёмкость вещества; n – число молей вещества.

Теплоёмкости газов при постоянном объеме (C_V) и постоянном давлении (C_P). Ранее было показано (уравнение (4.22)), что для 1 моль идеального газа

$$E_k = \frac{3}{2} RT.$$

Следовательно, изменение температуры есть единственный путь изменения кинетической энергии частиц идеального газа. Отсюда молярная теплоёмкость газа определяется как энергия, необходимая для повышения температуры 1 моль газа на 1 К, и она равна $\frac{3}{2} RT$.

Если изменение температуры не приводит к изменению V ($\Delta V = 0$), то

$$C_V = \frac{3}{2} R, \quad (5.3)$$

где C_V – молярная теплоёмкость идеального газа при постоянном объеме.

Известно, что $R = 8,31$ Дж / (К · моль).

Отсюда

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ Дж / (К · моль)}.$$

Но иной результат получается при постоянном давлении P ($\Delta P = 0$). Если идеальный газ нагревать при постоянном P , то энергия будет расходоваться на изменение кинетической энергии его частиц и совершение работы расширения ($P \cdot \Delta V$).

Согласно уравнению идеального газа для 1 моль газа

$$P \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T.$$

При $\Delta T = 1$ К работа расширения газа

$$P \cdot \Delta V = R.$$

Следовательно, для нагревания 1 моль идеального газа при постоянном P на 1 К потребуется больше энергии, чем при постоянном V , а именно:

$$\frac{3}{2}R \text{ (повышение кинетической энергии частиц)} + R \text{ (работа расширения газа)}.$$

Поэтому

$$C_p = \frac{3}{2}R + R = C_v + R.$$

$$C_p = 12,47 \text{ Дж / (К·моль)} + 8,31 \text{ Дж / (К·моль)} = 20,78 \text{ Дж / (К·моль)}.$$

Таким образом, $C_p > C_v$.

Однако приведенные значения C_v и C_p соответствуют молярным теплоемкостям не любых идеальных газов, а только одноатомных (He, Ne, Ar, Kr). Другие газы состоят из полиатомных молекул, каждая из которых представляет собой частицу, имеющую внутреннюю структуру (атомы в молекуле соединены химическими связями определенным образом в пространстве). При нагревании такого газа энергия расходуется не только на повышение кинетической энергии перемещения молекул, но и на увеличение энергии вращательного движения молекул и колебаний атомов в них относительно друг друга. Например, величина C_v для такого газа, как CO_2 , достигает почти 3,5 R ($3/2 R$ для одноатомных газов). Значения теплоемкостей одноатомных и полиатомных газов приведены в табл.5.1.

Т а б л и ц а 5.1. Значения C_v и C_p для некоторых газов с одноатомными и полиатомными молекулами

Газы	Теплоемкость, Дж / (К·моль)	
	C_v	C_p
He, Ne, Ar, Kr	12,47	20,78
H_2	20,50	28,81
N_2	20,83	29,14
O_2	21,01	29,33
CO_2	28,83	37,14
NH_3	27,17	35,48
CH_4	27,43	35,74
C_2H_6	44,60	52,90

Для жидких и твердых веществ используются только два вида теплоемкости: удельная теплоемкость C и молярная теплоемкость C_n . Значения удельной теплоемкости для некоторых веществ в конденсированном состоянии приведены в табл.5.2.

Поскольку величины q и C взаимосвязаны уравнением (5.2): $q = C_n \cdot n(T_2 - T_1)$, то замена в нём C_n величинами C_v и C_p (в зависимости от условий) приводит к значениям теплоты q_v и q_p . Соотношение между ними такое же, как и для теплоемкостей, а именно: $q_p > q_v$.

**Т а б л и ц а 5.2. Значения удельной теплоемкости C
для некоторых веществ в жидком и твердом состояниях**

Вещество	C, Дж/(г °С)
$H_2O_{(ж)}$	4,18
$H_2O_{(к)}$	2,03
$NH_3_{(ж)}$	4,48
$C_2H_5OH_{(ж)}$	2,24
$C_6H_6_{(ж)}$	1,63
$Hg_{(ж)}$	0,14
$Al_{(к)}$	0,89
$Fe_{(к)}$	0,45
$C_{(графит)}$	0,71

5.3. Энтальпия

Уравнение (5.2) для n моль идеального газа при постоянном давлении принимает вид

$$q_p = C_p \cdot n(T_2 - T_1) = nC_p\Delta T. \quad (5.2a)$$

Подставим вместо C_p её значение ($C_V + R$):

$$q_p = n(C_V + R)\Delta T = nC_V\Delta T + nR\Delta T. \quad (5.2b)$$

При постоянном давлении

$$nR\Delta T = nP\Delta V.$$

Тогда

$$q_p = nC_V\Delta T + nP\Delta V. \quad (5.2в)$$

Смысл выражения $nC_V\Delta T$ в том, что теплота при постоянном V расходуется только на кинетическую энергию движения частиц газа, т.е. только на изменение внутренней энергии ΔU (см. раздел 1.5). Другой член уравнения – $nP\Delta V$ – выражает работу расширения газа при постоянном P , на которую расходуется часть теплоты q_p .

Уравнение (5.2в) можно представить в виде

$$q_p = \Delta U + nP\Delta V. \quad (5.2г)$$

Величину q_p определили как новый термодинамический параметр – изменение **энтальпии**:

$$q_p = \Delta H. \quad (5.4)$$

Следовательно, при постоянном давлении

$$\Delta H = \Delta U + nP\Delta V. \quad (5.5)$$

Все величины, включенные в правую часть уравнения (5.5), являются свойствами, характеризующими состояние системы, поэтому *энтальпия – функция состояния системы. Энтальпия – экстенсивное свойство системы.*

Согласно уравнению (5.2а) можно записать также:

$$\Delta H = nC_p \Delta T. \quad (5.6)$$

Величина q не является функцией состояния системы. В зависимости от условий проведения процесса она имеет разные значения: q_V или q_P . Однако U и H – функции состояния системы.

В соответствии с первым законом термодинамики (уравнение (1.5))

$$\Delta U_{\text{сист}} = q + w.$$

Теплота q и работа w , входящие в это уравнение, не являются функциями состояния системы, но их сумма, равная $\Delta U_{\text{сист}}$ – функция состояния системы.

Ещё раз обратимся к уравнению идеального газа

$$PV = nRT.$$

При постоянных P и T

$$P\Delta V = \Delta nRT.$$

Для этих условий уравнение (5.5) приобретает следующую форму:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) позволяет проанализировать соотношение между ΔH и ΔU для реакций, в которых газы либо участвуют, либо нет. Если в химической реакции участвуют только конденсированные фазы, т.е. если и исходные вещества, и продукты реакции являются твердыми или жидкими веществами, то $\Delta V = 0$ и при постоянном давлении получаем $P\Delta V = 0$, т.е. работа расширения газа не совершается. Соответственно $\Delta nRT = 0$ и согласно уравнению (5.7) $\Delta H = \Delta U$.

Если в результате химической реакции газообразные вещества выделяются ($\Delta n > 0$) или поглощаются ($\Delta n < 0$), то уравнение (5.7) используется в полном объеме. Например $\Delta n > 0$ для химических реакций, которые сопровождаются выделением газообразных продуктов, и $\Delta n < 0$ для реакций, идущих с поглощением газообразных веществ.

Рассмотрим реакцию, в ходе которой происходит уменьшение объема газа ($-\Delta V$), а это равносильно тому, что окружающее пространство совершает работу против системы ($+w$). Отсюда $w = -P\Delta V$. В соответствии с уравнением (5.5) при $n = 1$ моль

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = q_p + w.$$

Если в ходе реакции число молей газов изменяется, то с учетом уравнения идеального газа работу расширения вычисляют, используя выражение

$$w = -P\Delta V = -P\left(\Delta n \frac{RT}{P}\right) = -\Delta n RT,$$

где Δn — изменение числа молей газов в ходе реакции, $\Delta n = n_{\text{прод}} - n_{\text{реак}}$.

Возможны также условия, при которых $\Delta U = 0$. Такое соотношение наблюдается при изотермическом расширении идеального газа. Его внутренняя энергия не зависит от объема системы, и вся поступающая в систему теплота (из окружающего пространства, выступающего в роли термостата) реализуется в форме работы расширения. Если при изотермическом процессе теплота постепенно поступает в систему при её расширении, то давление в системе изменяется лишь за счет малых приращений, оставаясь близким по величине к внешнему давлению. Поскольку в ходе процесса $P_{\text{внутр}} \cong P_{\text{внеш}}$ и такой процесс является термодинамически обратимым, то с учетом вышесказанного справедливо равенство

$$q_{\text{обр}} = -w_{\text{обр}}, \quad (5.8)$$

где $q_{\text{обр}}$ и $w_{\text{обр}}$ — теплота и работа термодинамически обратимого процесса.

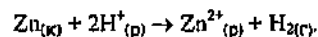
Поскольку теплота поступает в систему ($+q$), а работа расширения совершается против окружающего пространства ($-w$), то они имеют противоположные знаки.

В общем случае изменение внутренней энергии системы может происходить за счет обмена между системой и окружающим пространством теплотой ($q \neq 0$, $w = 0$), или работой ($q = 0$, $w \neq 0$), или теплотой и работой одновременно ($q \neq 0$, $w \neq 0$). Разумеется, между всеми этими величинами имеются строго эквивалентные соотношения.

В случае изолированных систем $q = 0 = w$ и $\Delta U = 0$. Для закрытых систем возможен обмен q и w . Если система передает теплоту в окружающее пространство ($-q$) и совершает работу расширения против окружающего пространства ($-w$), то внутренняя энергия системы понижается ($-\Delta U$). В любых других вариантах знак и величина ΔU зависят от знаков и абсолютных значений q и w .

Решая практические задачи, связанные с прохождением химических реакций, при определении энергетических эффектов необходимо учитывать как q , так и w . Очевидно, работа расширения $P\Delta V$ будет проявляться в тех случаях, когда в ходе химической реакции выделяются или поглощаются газообразные вещества. Рассмотрим конкретные примеры.

Пример 5.1. В сосуде под поршнем проведена реакция металлического цинка $Zn_{(к)}$ с раствором HCl :



Масса цинка $m_{Zn} = 32,7$ г. Кислота взята в избытке. Цинк полностью растворился, и, выделившийся $H_{2(г)}$ поступил под поршень. Внешнее давление, передаваемое через поршень, составляет $1,01 \cdot 10^5$ Па. Определим количество энергии ΔU , которое выделилось из системы за счет проведенной химической реакции, если молярная теплота $q_n = -152,4$ кДж / моль Zn .

Решение. Используем уравнение (1.6):

$$\Delta U_{\text{снет}} = q + w.$$

Вычислим теплоту, выделившуюся в ходе реакции:

$$q = q_p \cdot \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = -152,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль Zn}} \cdot \frac{32,7 \text{ г Zn}}{65,4 \text{ г Zn / моль Zn}} = -76,2 \text{ кДж}.$$

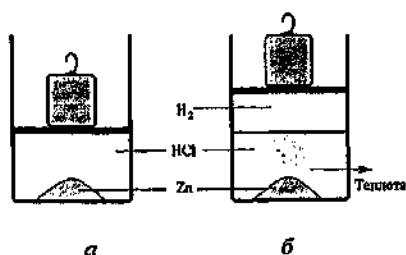


Рис.5.1. Схема сосуда с поршнем до реакции (а) и в ходе реакции (б), при которой выделяется теплота и совершается работа расширения за счет выделения $\text{H}_{2(\text{г})}$

Одновременно система совершает работу
 $w = -\Delta P \cdot V$.

Знак «минус» указывает, что система, расширяясь на величину ΔV , совершает работу против окружающего пространства и сама при этом теряет энергию (рис.5.1).

Согласно уравнению реакции фактор пересчета будет следующим: 1 моль H_2 / 1 моль Zn.

$$\begin{aligned} \Delta V = V_{\text{H}_2} &= \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \cdot \frac{1 \text{ моль H}_2}{1 \text{ моль Zn}} \cdot \frac{22,4 \text{ л}}{1 \text{ моль H}_2} = \\ &= \frac{32,7 \text{ г Zn}}{65,4 \text{ г Zn / моль Zn}} \cdot \frac{1 \text{ моль H}_2}{1 \text{ моль Zn}} \cdot \frac{22,4 \text{ л}}{1 \text{ моль H}_2} = 11,2 \text{ л}. \end{aligned}$$

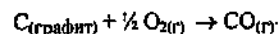
$$w = -P \Delta V = -1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 11,2 \text{ л} \cdot \frac{1 \text{ атм}}{1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}} \cdot 101,3 \text{ Дж / (л} \cdot \text{атм)} = -1131 \text{ Дж} = -1,1 \text{ кДж}.$$

Обратите внимание на фактор пересчета $101,3 \text{ Дж / (л} \cdot \text{атм)}$. Он необходим для перевода единиц (л · атм) в Дж.

$$\Delta U_{\text{сист}} = -76,2 \text{ кДж} - 1,1 \text{ кДж} = -77,3 \text{ кДж}.$$

Вывод: изменение энергии системы связано с передачей теплоты от системы к окружающему пространству в количестве $76,2 \text{ кДж}$ и совершением системой работы против окружающего пространства, что вносит вклад в изменение энергии в количестве $1,1 \text{ кДж}$.

Пример 5.2. $\text{C}_{(\text{графит})}$ в количестве $12,0 \text{ г}$ окислили кислородом до $\text{CO}_{(\text{г})}$. Уравнение реакции:



$T = 293 \text{ К}$. $\Delta H = -110,5 \text{ кДж / моль C}_{(\text{графит})}$. Молярный объем графита $0,0053 \text{ л}$. Определим величину ΔU .

Решение. Для расчета используем уравнение (5.7):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT,$$

где Δn – изменение числа молей газа в ходе реакции. Для реакции окисления графита

$$\Delta n = +\frac{1}{2} \text{ моль}.$$

При $T = 293 \text{ К}$ увеличение объема газа в системе составляет

$$22,4 \text{ л / моль} \cdot \frac{1}{2} \text{ моль} = 11,2 \text{ л}.$$

Объем газа ($11,2 \text{ л}$) значительно больше объема графита ($0,0053 \text{ л}$), и последним можно пренебречь.

Подставим известные величины в уравнение (5.7) и произведем расчеты:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n RT = -110,5 \text{ кДж / моль C}_{(\text{графит})} - \frac{1}{2} \text{ моль (газы)} / 1 \text{ моль C}_{(\text{графит})} \times \\ &\times 8,31 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль (газы)} \cdot 293 \text{ К} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} = -110,5 \text{ кДж / моль C}_{(\text{графит})} - \\ &- 1,2 \text{ кДж / моль C}_{(\text{графит})} = -111,7 \text{ кДж / моль C}_{(\text{графит})}. \end{aligned}$$

Комментарий: обратите внимание на использованное в расчете значение $R = 8,31 \text{ Дж/(К·моль)}$, которое выражено в единицах, удобных для вычисления энергии.

5.4. Изменение энтальпии ΔH и его измерение

Абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии веществ не известны, но их изменения поддаются точному измерению.

Энтальпия является функцией состояния системы, и её изменение наблюдается при переходе системы из одного состояния в другое. Изменение состояния системы может происходить в результате физических или химических превращений. Если в результате превращения система перешла из исходного состояния, энтальпию которого условно обозначим H_1 , к конечному, его энтальпию обозначим H_2 , то изменение энтальпии

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

В химических реакциях за исходное состояние принимают реагенты, а за конечное – продукты реакции. Тогда

$$\Delta H = H_{\text{продукты}} - H_{\text{реагенты}}. \quad (5.9)$$

Изменение энтальпии в результате химической реакции, или q_p (см. уравнение 5.4) измеряют с помощью прибора, который называют *калориметром*, а метод измерения – *калориметрией*. Поскольку необходимо определить величину q_p , измерение осуществляют при постоянном P , по возможности равном атмосферному давлению.

Конструкции калориметров весьма различны. Особые требования предъявляются к конструкциям калориметров, в которых измеряется теплота реакций с участием газов. Но между калориметрами имеется и сходство. Прибор представляет собой термостат, заполненный жидкостью например водой, с известным значением теплоёмкости. В жидкость опущен сосуд, в котором осуществляют химическую реакцию. Теплота, которая выделяется (или поглощается) в результате реакции, передается жидкости, заполняющей калориметр. Температура жидкости изменяется в соответствии с её теплоёмкостью. Удельная теплоёмкость воды равна $4,184 \text{ Дж/(}^\circ\text{C} \cdot \text{г})$. Для вычисления величины q используют уравнение (5.1).

Однако выделившаяся (поглощенная) теплота расходуется на нагрев не только воды, но и материалов, из которых изготовлен калориметр. В соответствии с первым законом термодинамики можно составить соотношение

$$q_{\text{реакции}} + q_{\text{воды}} + q_{\text{калориметра}} = 0. \quad (5.10)$$

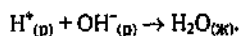
Для вычисления $q_{\text{калориметра}}$ заранее определяют теплоёмкость калориметра $C_{\text{калориметра}}$. Калибровку калориметра обычно производят путём проведения в нём процесса, теплота которого точно известна, или с помощью специального электрического нагревателя с контролируемым расходом электроэнергии.

Если реакцию осуществляют в растворе, находящемся в отдельном сосуде, помещенном в калориметр, то часть теплоты будет расходоваться на нагрев раствора.

Если раствор не является концентрированным, то его удельную теплоёмкость принимают равной удельной теплоёмкости чистой воды.

В раствор, находящийся в калориметре, можно вносить реагенты в виде сухих солей. Растворение их сопровождается выделением или поглощением теплоты, что необходимо учитывать при вычислении ΔH реакции.

Пример 5.3. В калориметре проведена реакция нейтрализации раствора 25 мл 1,00 М НСl раствором 25 мл 1,00 М NaOH, которая прошла согласно уравнению



Исходная температура калориметра 22,5 °С, конечная 24,6 °С. Теплоёмкость калориметра $C_{\text{калориметра}} = 72,5 \text{ Дж} / ^\circ\text{C}$. Калориметр заполнен 100 г H_2O , $C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ Дж} / (^\circ\text{C} \cdot \text{г})$ (см. табл. 5.2). В теплообмене участвует раствор, в котором произошла реакция. Для упрощения расчетов примем плотность раствора равной 1 г/мл, а его удельную теплоёмкость равной теплоёмкости чистой воды.

Вычислим величину ΔH для реакции нейтрализации, Дж / моль H_2O .

Решение. Для расчета используем уравнение (5.1).

$$q = C \cdot m (T_2 - T_1).$$

Согласно соотношению (5.10)

$$q_{\text{реакции}} = -(q_{\text{воды}} + q_{\text{калориметра}}).$$

Отсюда

$$\begin{aligned} q_{\text{реакции}} &= -C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} (T_2 - T_1) - C_{\text{калориметра}} (T_2 - T_1) = \\ &= -4,18 \text{ Дж} / (^\circ\text{C} \cdot \text{г}) \cdot (100 + 50) \text{ г} \cdot 2,1 ^\circ\text{C} - 72,5 \text{ Дж} / ^\circ\text{C} \cdot 2,1 ^\circ\text{C} = \\ &= -1316,7 \text{ Дж} - 152,3 \text{ Дж} = -1469,0 \text{ Дж} = -1,47 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Вычислим величину ΔH , кДж / моль H_2O .

$$\begin{aligned} \Delta H &= -1,47 \text{ кДж} \cdot \frac{1000 \text{ мл р-ра } \text{H}^+}{25 \text{ мл р-ра } \text{H}^+} \cdot \frac{1}{1 \text{ моль } \text{H}^+} \cdot \frac{1 \text{ моль } \text{H}^+}{1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}} = \\ &= -58,8 \text{ кДж} / \text{моль } \text{H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Комментарий: ΔH имеет отрицательное значение. Температура калориметра повышается, что происходит в результате выделения теплоты за счет реакции нейтрализации. Следовательно, энтальпия системы, т.е. реакционного сосуда, в котором проходила реакция, понижается.

При расчете был введен дополнительный фактор пересчета 1 моль H^+ / 1 моль H_2O . Величина $q_{\text{реакции}}$ вычислена в расчете на 25 мл 1,00 М H^+ (или OH^-). При умножении этой величины на фактор пересчета (1000 мл р-р H^+ / 25 мл р-р H^+) необходимо получить величину ΔH , кДж / моль H^+ , что и было выполнено при расчете. Далее используется фактор пересчета 1 моль H^+ / 1 моль H_2O , который определен в соответствии с уравнением реакции.

5.5. Стандартная энтальпия образования

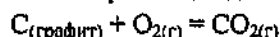
Нет необходимости измерять величины ΔH для известных реакций. Их рассчитывают, принимая по справочным данным *стандартные энтальпии образования соединений*.

Стандартная энтальпия образования соединения ΔH_f° есть количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моль соединения из простых веществ в их стандартных состояниях. Определение ΔH_f° проводят при давлении $P = 1 \text{ атм}$ для газов и концентрации $c = 1 \text{ М}$ (при $P = 1 \text{ атм}$) для растворов. Температуру можно выбирать произвольно, но в термодинамике ее обычно принимают равной 298 К (точнее 298,15 К). Нулик справа сверху у H указывает на стандартные состояния веществ. Буква f взята от английского слова formation (образование).

В качестве примера рассмотрим энтальпию образования $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ при 298 К. Если воду получить из простых веществ в их стандартных состояниях, $\text{H}_{2(g)}$ и $\text{O}_{2(g)}$, согласно уравнению $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, то при этом выделится теплота в количестве 286 кДж / моль. Следовательно: $\Delta H_{f, 298 \text{ К}}^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ кДж / моль H}_2\text{O}_{(ж)}$.

Если $T = 298 \text{ К}$, то температуру можно не указывать и форма записи упрощается: $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})$. Знак минус означает, что система выделяет теплоту, за счет чего уровень энергии ее понижается.

Рассмотрим еще один пример: для реакции



$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$. Это означает, что при образовании 1 моль $\text{CO}_{2(g)}$ из простых веществ в их стандартных состояниях — $\text{C}_{(\text{графит})}$ и $\text{O}_{2(g)}$ — из системы выделяется теплота (q_p) в количестве 393,5 кДж/моль.

Возникает также вопрос о выборе простых веществ. В качестве простого вещества выбирают такую его форму (аллотропическую модификацию), которая наиболее стабильна при стандартных условиях. Например, для углерода наиболее устойчивой формой является графит, для кислорода — его молекулярная форма O_2 . Если далее разложить O_2 на атомы, то последние не являются устойчивой формой кислорода и их нельзя принимать в качестве простого вещества при определении величин ΔH_f° .

Из приведенных примеров следует, что определение ΔH_f° соединения основывается на *нулевых значениях* стандартных энтальпий образования простых веществ. Действительно, *стандартные энтальпии образования простых веществ приняты за нулевой уровень отсчета* при определении стандартных энтальпий образования соединений. Так, $\Delta H_f^\circ (\text{O}_2) = 0$ и $\Delta H_f^\circ (\text{C}_{(\text{графит})}) = 0$.

Значения ΔH_f° для многих соединений приведены в справочной литературе. Избранные значения ΔH_f° даны в приложении 10.

Используя известные значения ΔH_f° продуктов реакции и реагентов, вычисляют изменение энтальпии в результате химической реакции, ΔH° . Величину ΔH° обычно называют просто *энтальпией реакции*.

5.6. Закон Гесса и энтальпия химических реакций

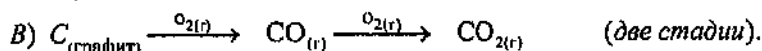
Энтальпия есть функция состояния системы, и её величина не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Это положение впервые открыл Герман Иванович Гесс (1802 – 1850) – русский химик, профессор Санкт-Петербургского университета. В 1840 г. он сформулировал закон, который получил название закона Гесса.

Закон Гесса утверждает, что изменение энтальпии реакции зависит только от вида и состояния продуктов реакции и реагентов, но не зависит от пути прохождения реакции.

Иными словами: изменение энтальпии определенной реакции (энтальпия реакции) имеет одно и то же значение, независимо от того, проведена ли эта реакция в одну стадию или в несколько стадий.

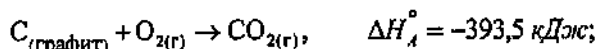
Подтвердим это положение конкретными примерами.

Проведем окисление графита кислородом до $\text{CO}_{2(\text{г})}$ двумя путями:

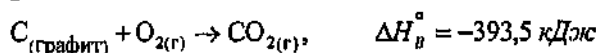
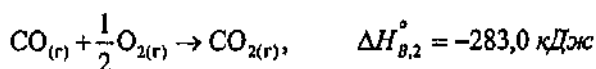
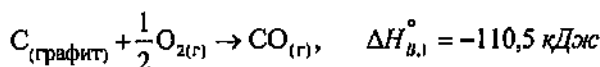


Составим *термохимические уравнения* этих реакций, т.е. *химические уравнения*, в которых дополнительно указано значение ΔH° .

Вариант А:



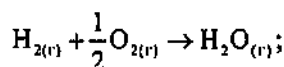
вариант В:



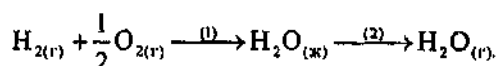
Сопоставление вариантов А и В показывает, что величины ΔH_A° и ΔH_B° (после суммирования уравнений реакций по стадиям и соответствующих им значений ΔH°) полностью совпадают. Такой результат следует из закона Гесса.

Рассмотрим ещё один пример. Осуществим в двух вариантах реакцию взаимодействия между $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{O}_{2(\text{г})}$.

Вариант А:

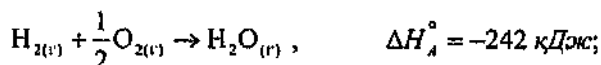


вариант В :

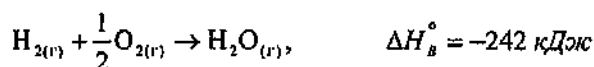
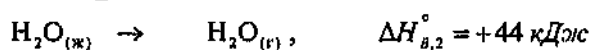
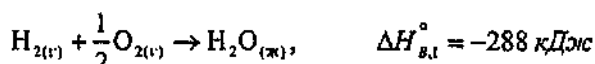


Согласно варианту В, получение $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ проведено в 2 стадии: 1) получена $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; 2) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ переведена в пар, т.е. в $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$. Запишем уравнение реакций и соответствующие им значения ΔH° .

Вариант А :



вариант В :



Полученный результат: $\Delta H_A^\circ = \Delta H_{\text{в}}^\circ$, ещё раз подтверждает, что изменение энтальпии химической реакции не зависит от пути её прохождения. Так и должно быть, поскольку энтальпия есть функция состояния системы.

Еще раз возвратимся к последнему примеру. Вторая стадия в варианте В заключается в испарении воды. Энтальпия этого процесса является энтальпией испарения воды, $\Delta H_{\text{исп}}^\circ = +44 \text{ кДж/моль}$. Очевидно, энтальпия процесса конденсации $\Delta H_{\text{конд}}^\circ$ (это процесс, обратный испарению воды) равна по абсолютной величине $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$, но имеет противоположный знак:

$$\Delta H_{\text{конд}}^\circ = -\Delta H_{\text{исп}}^\circ = -44 \text{ кДж/моль}.$$

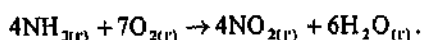
Знаки этих величин означают, что в процессе испарения вещества энергия вводится в систему, а в результате процесса конденсации – выделяется из системы.

Некоторого пояснения требует различие единиц энтальпии реакции ΔH° (кДж) и таких величин, как стандартные энтальпии образования соединений ΔH_f° (кДж/моль) и энтальпии фазовых переходов: $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$, $\Delta H_{\text{конд}}^\circ$, $\Delta H_{\text{крист}}^\circ$, $\Delta H_{\text{плав}}^\circ$ (кДж / моль), где $\Delta H_{\text{крист}}^\circ$ и $\Delta H_{\text{плав}}^\circ$ – энтальпии процессов кристаллизации и плавления соответственно. В уравнении реакции вещества представлены не обязательно в количестве 1 моль, и при проведении расчетов выполняется операция умножения:

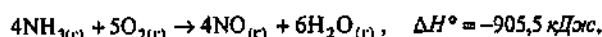
$$n \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль, что приводит к единицам } \Delta H^\circ - \text{кДж}.$$

Закон Гесса позволяет решать задачи, которые касаются вычисления ΔH° реакции, если известны энтальпии других реакций, из которых может быть составлена данная реакция.

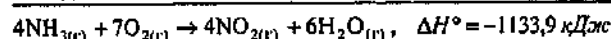
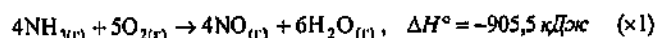
Пример 5.4. Рассмотрим реакцию



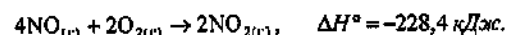
Вычислим энтальпию этой реакции, если известны значения ΔH° реакций:



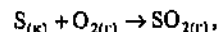
Решение. Просуммируем второе и третье уравнение, чтобы получить первое. Согласно закону Гесса можно просуммировать также значения ΔH° этих реакций.



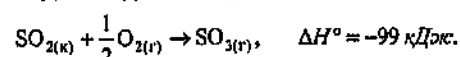
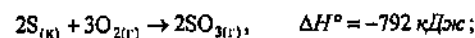
Комментарий: обратите внимание на множитель ($\times 2$) справа в уравнении второй из суммируемых реакций. На эту величину нужно умножить все стехиометрические коэффициенты данной реакции, чтобы получить нужную суммарную реакцию. На эту же величину умножают значение ΔH° . Таким образом, при суммировании вторая реакция представлена уравнением



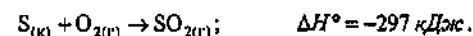
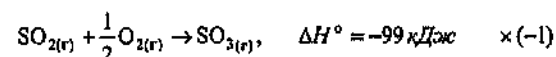
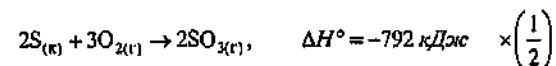
Пример 5.5. Определим энтальпию реакции



если известны энтальпии реакций:



Решение. Первое уравнение можно получить при суммировании двух других. В соответствии с законом Гесса при суммировании уравнений можно суммировать и значения ΔH° . Используемые множители (в скобках справа) относятся как к уравнению реакции, так и к значениям ΔH° .



Комментарий: у второго из суммируемых уравнений стоит множитель (-1) . Это означает, что при суммировании следует брать уравнение реакции, обратной той реакции, для которой известно значение ΔH° . Если направление реакции изменено на обратное, то знак ΔH° также изменяют на противоположный.

5.7. Вычисление энтальпии химических реакций

До сих пор при решении поставленных задач были использованы готовые значения ΔH° реакций. Однако обычной процедурой является вычисление ΔH° . Для этого нужно знать значения ΔH_f° всех соединений, участвующих в реакции.

Проводя вычисления ΔH° , всегда поступают следующим образом: из суммы энтальпий образования продуктов реакции вычитают сумму энтальпий образования реагентов:

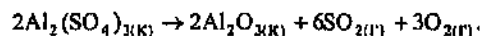
$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ, \text{ продукты} - \sum m \Delta H_f^\circ, \text{ реагенты}, \quad (5.11)$$

где n и m – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции или число молей.

При выполнении расчетов обязательно учитывают стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Если при вычислении используют молярное значение ΔH_f° , кДж (черту над символом H обычно опускают), то эту величину умножают на стехиометрический коэффициент, который входит в уравнение реакции перед формулой данного вещества. Но если в расчетах применена величина ΔH_f° , кДж/моль, то ее умножают на число молей вещества (n , m моль), численно приравненное к соответствующему стехиометрическому коэффициенту. В обоих случаях получают одно и то же значение и одинаковые единицы СИ (кДж).

Методику расчета можно проиллюстрировать конкретным примером.

Пример 5.6. Вычислим энтальпию реакции термического разложения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:



Решение. Выпишем из справочной таблицы (см. приложение 10) значения ΔH_f° для всех веществ, входящих в уравнение данной реакции:

$$\Delta H_f^\circ [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})] = -3444,1 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})] = -1676,0 \text{ кДж/моль},$$

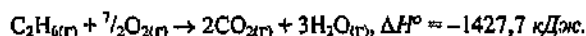
$$\Delta H_f^\circ [\text{SO}_2(\text{г})] = -296,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_f^\circ [\text{O}_2(\text{г})] = 0 \text{ (простое вещество)}.$$

В соответствии с соотношением (5.11) составим в общем виде уравнение для расчета ΔH° реакции, подставим в него значения ΔH_f° и произведём вычисления величины ΔH° реакции.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})] + 6 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{SO}_2(\text{г})] + 3 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{O}_2(\text{г})] - \\ &- 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})] = 2 \text{ моль} \cdot (-1676,0) \text{ кДж/моль} + 6 \text{ моль} \cdot (-296,8) \text{ кДж/моль} + \\ &+ 3 \text{ моль} \cdot 0 - 2 \text{ моль} \cdot (-3444,1) \text{ кДж/моль} = +1755 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Комментарий: положительный знак величины ΔH° реакции означает, что для разложения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ необходимо ввести энергию в систему. Такая реакция является эндотермическим процессом.

Пример 5.7. Рассмотрим реакцию горения этана:



Известны значения: $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_{2(\text{г})}] = -393,5 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}] = -241,8 \text{ кДж/моль}$.
Вычислим величину $\Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}]$.

Решение. Выразим $\Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}]$ согласно закону Гесса через известные значения энтальпии и произведём вычисления.

$$\Delta H^\circ = 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_{2(\text{г})}] + 3 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}] - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}].$$

Отсюда

$$\Delta H_f^\circ [\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}] = -\Delta H^\circ + 2 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{CO}_{2(\text{г})}] + 3 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}] = +1427,7 \text{ кДж} + \\ + 2 \text{ моль} \cdot (-393,5) \text{ кДж/моль} + 3 \text{ моль} \cdot (-241,8) \text{ кДж/моль} = -84,7 \text{ кДж}.$$

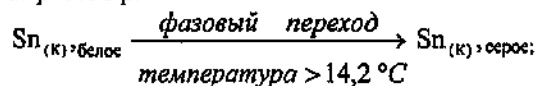
Комментарий: закон Гесса позволяет вычислить не только ΔH° реакции, но и любую неизвестную величину ΔH_f° , если известны значения ΔH_f° всех других веществ, участвующих в реакции, и ΔH° реакции. Подобные задачи возникают, если в справочной литературе отсутствует значение ΔH_f° для какого-либо соединения и можно составить химическое уравнение, в которое включена формула данного соединения, а все необходимые для вычисления значения ΔH° и ΔH_f° известны.

При выполнении расчетов в термохимии неизбежно возникает вопрос о вычислении ΔH_f° реакции, протекающих при $T \neq 298 \text{ К}$. В справочной литературе обычно приводятся значения $\Delta H_{f,298\text{К}}^\circ$. Существуют специальные расчетные методы, позволяющие откорректировать значения ΔH_f° для температур, отличных от 298 К . Они рассмотрены в главе 2 второй книги. Если поправки не вносятся, то при вычислении ΔH_f° реакции с использованием значений $\Delta H_{f,298\text{К}}^\circ$ получают лишь оценочный результат, который тем не менее является полезным во многих случаях. Очевидно, можно ожидать ошибку в вычислениях тем большей величины, чем существеннее отклонение T от 298 К , т.е. от температуры, при которой определены справочные значения ΔH_f° .

Необходимо обращать внимание также на возможность фазовых превращений веществ при изменении температуры от 298 К до T , которая принята при вычислении ΔH_f° . Например, в стандартном состоянии вещество было твердым, а при повышении температуры до заданного значения T оно могло перейти в жидкость или в газ. В таких случаях при оценке величины ΔH_f° необходимо учитывать энтальпию фазовых превращений.

Природа фазовых превращений многообразна. Может изменяться не только фазовое (агрегатное) состояние вещества. Встречаются фазовые переходы, когда вещество остаётся в твердом состоянии, но изменяется его структура.

Пример:



$$\Delta H_{\text{ф.перех}}^\circ = -2 \text{ кДж/моль}.$$

Существование твердого вещества в различных кристаллических формах называется **полиморфизмом**, а процесс превращения одной его кристаллической формы в другую – **полиморфным фазовым переходом**.

Пример 5.8. Стандартная энтальпия образования воды $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] = -286 \text{ кДж/моль}$. Энтальпия плавления льда $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = +6,01 \text{ кДж/моль}$. Вычислим стандартную энтальпию образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$. Определим также теплоту испарения $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$, если известно, что $\Delta H_{\text{исп}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] = +44,01 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Рассмотрим физическое превращение:



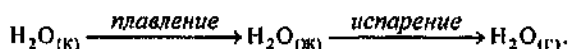
Согласно уравнению процесса

$$\Delta H_{\text{пл}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}] = \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] - \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}].$$

Вычислим энтальпию образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$:

$$\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}] = \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] - \Delta H_{\text{пл}}^\circ = -286 \text{ кДж/моль} - 6 \text{ кДж/моль} = -292 \text{ кДж/моль}.$$

Рассмотрим физические превращения:



В соответствии с законом Гесса $\Delta H_{\text{исп}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}]$ можно представить суммой $\Delta H_{\text{пл}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}]$ и $\Delta H_{\text{исп}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}]$.

Согласно уравнению процесса

$$\Delta H_{\text{исп}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}] = \Delta H_{\text{пл}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}] + \Delta H_{\text{исп}}^\circ [\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] = 6,01 \text{ кДж/моль} + 44,01 \text{ кДж/моль} = 50,02 \text{ кДж/моль}.$$

5.8. Химические реакции с позиций термодинамики

Подведём некоторые итоги обсуждения возможностей применения термохимии к химическим реакциям и дополнительно обратим внимание на то, что даёт термохимия и химическая термодинамика в более широком плане для понимания природы химических превращений.

Благодаря термохимии удастся вычислить энтальпию химических реакций ΔH как теплоту реакций при постоянном давлении q_p . В основе методики расчета лежит взаимосвязь между уравнением реакции и стандартными энтальпиями образования веществ ΔH_f° , участвующих в реакции. Определение теплоты реакций представляет собой самостоятельную задачу, т.к. некоторые из них осуществляются специально для получения теплоты.

Однако важно знать не только тепловой эффект химических реакций. Необходимо определять, в каком направлении пойдет реакция. Интуитивно представляется вероятным, что реакция пойдет самопроизвольно в том направлении, которое приведет к понижению энергии системы. Проявляется это изменение энергии в виде тепло-

ты. Теплота есть форма кинетической энергии, способная передаваться от нагретого тела к холодному. Например, происходит экзотермическая реакция, температура системы повышается и теплота передается от системы в окружающее пространство. Такой процесс представляется вполне вероятным.

Действительно, многие экзотермические реакции идут самопроизвольно. Но существуют и эндотермические реакции, которые также идут самопроизвольно. Рассмотрим знакомый пример из области физических превращений:



Хорошо известно, что при высоких температурах (лучше выше 100 °С) самопроизвольно идёт процесс испарения воды, т.е. *эндотермический* процесс, а при низких температурах – процесс конденсации воды, т.е. *экзотермический* процесс. Таким образом, оба процесса могут протекать самопроизвольно, но только при разных условиях.

Аналогическая смена направлений самопроизвольных процессов проявляется и у химических реакций. Рассмотрим реакцию



Реакция – эндотермическая. Термическое разложение $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$ происходит на открытом воздухе при температурах выше 835 – 840 °С. Обратная реакция – экзотермическая. Она идёт самопроизвольно при низких температурах. Осадок CaCO_3 образуется, например, при пропускании газообразного CO_2 через раствор CaO .

Итог таков: при низких температурах более вероятны экзотермические процессы, а при высоких – возможны эндотермические процессы. Однако эти рассуждения носят качественный характер и могут привести к ошибочным выводам, когда речь идет о конкретной реакции. Энтальпия не является критерием, однозначно определяющим направление химических реакций. Кроме энтальпии введена еще одна функция состояния, названная *энтропией*.

Энтропия – сложное понятие и его необходимо рассмотреть более подробно. А пока, чтобы почувствовать природу энтропии, представим себе процесс, связанный с переходом системы от упорядоченного состояния к менее упорядоченному, более вероятному. Именно, за счет такого процесса энтропия системы возрастает.

То, что процесс, сопровождающийся ростом энтропии, может быть весьма вероятным, подтверждается опытным путем. Если газ находится в сжатом виде в баллоне, то его состояние является упорядоченным. Но достаточно открыть вентиль, и газ устремится наружу (за счет перепада давлений) и распределится в пределах доступного пространства. Новое состояние – менее упорядоченное, оно – более вероятное, чем исходное. Представляется невероятным, чтобы газ самопроизвольно вернулся в баллон. Следовательно, газ стремится перейти от менее вероятного упорядоченного состояния к более вероятному неупорядоченному состоянию, и этот процесс сопровождается возрастанием общего беспорядка, т.е. ростом энтропии.

Расширение идеального газа протекает без изменения температуры, и система не обменивается теплотой с окружающим пространством. Более того, можно избежать и работы расширения против внешнего давления, если газ поместить в одну часть сис-

темы и отделить перегородкой от другой части, в которой данного газа нет. Если разрушить перегородку, то газ заполнит все пространство системы, которая при этом не обменивается с окружающим пространством ни теплотой, ни работой. Нет обмена и веществом. Такая система является изолированной. Энтропия оказывается единственным критерием направления и равновесия процессов в изолированных системах.

Согласно *второму закону термодинамики в изолированных системах возможны только такие процессы, при которых происходит рост энтропии*. Когда энтропия достигает максимально возможного в данных условиях уровня, в системе наступает равновесие.

Методика расчета изменения энтропии ΔS° в ходе реакции аналогична той, которая используется для вычисления величины ΔH° реакции (см. раздел 5.7). Отличие состоит лишь в том, что в справочной литературе приводятся абсолютные значения энтропии веществ S°_{298} , Дж/(моль·К). Если абсолютные значения энтальпии не определяются, то абсолютные значения энтропии веществ поддаются измерению. Такую возможность дает *третий закон термодинамики, который утверждает, что энтропия чистого, совершенного кристалла при 0 К равна нулю*. Таким путем определен уровень, относительно которого измеряют значения энтропии веществ.

Возвратимся к ранее рассмотренным примерам и дадим оценку изменениям в них энтропии. При испарении воды (жидкости) образуется пар (газ), упорядоченность системы понижается, энтропия возрастает. При термическом разложении $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$ образуется $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и энтропия возрастает. Очевидно, обратные процессы должны сопровождаться уменьшением энтропии. Но они также протекают самопроизвольно в определенных условиях. Следовательно, ни энтальпия и ни энтропия не могут порознь предсказать направление таких процессов.

Определим, к какому типу систем относятся те, в которых происходят эти процессы. Рассматриваемые процессы сопровождаются тепловыми эффектами, а системы, в которых они протекают, могут обмениваться с окружающим пространством по крайней мере теплотой. Следовательно, системы не являются изолированными, их можно отнести к типу закрытых систем. Для определения направления и равновесия процессов в закрытых системах требуются дополнительные функции состояния, такие как *энергия Гельмгольца и энергия Гиббса*.

Энергия Гельмгольца характеризует процессы в системах при постоянных T и V (изохорно-изотермические процессы) и выражается уравнением

$$\Delta A^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (5.12)$$

где ΔA° – энергия Гельмгольца реакции при стандартных условиях; ΔU° – изменение внутренней энергии системы в результате реакции при стандартных условиях; ΔS° – изменение энтропии в результате реакции при стандартных условиях; T – температура, при которой происходит реакция, К.

Энергия Гиббса относится к процессам в системах при постоянных T и P (изобарно-изотермические процессы) и выражается уравнением

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (5.13)$$

где ΔG° – энергия Гиббса реакции при стандартных условиях; ΔH° – изменение энтальпии в результате реакции при стандартных условиях. Величины ΔA° , ΔU° , ΔH° и ΔS° принято определять при 298 К.

На практике чаще встречаются изобарно-изотермические процессы и энергия Гиббса используется чаще, чем энергия Гельмгольца.

Энергия Гиббса реакции ΔG – функция состояния системы, экстенсивный параметр. Все параметры, входящие в уравнение (5.13), относятся непосредственно к системе. Энергия Гиббса является критерием, определяющим вероятность и направление химических реакций в системах, которые не обмениваются с окружающей средой массой, но могут обмениваться энергией (в форме теплоты и работы). *Самопроизвольные процессы сопровождаются понижением энергии Гиббса.* Если в ходе химической реакции энергия Гиббса достигает минимально возможного в данных условиях уровня, то наступает химическое равновесие.

Обобщая сказанное можно сформулировать следующие выводы:

если $\Delta G < 0$, то возможен самопроизвольный процесс;

если $\Delta G = 0$, то наступает состояние равновесия;

если $\Delta G > 0$, то процесс в прямом направлении невозможен, однако для обратного процесса будет выполняться соотношение $\Delta G < 0$.

Энергия Гиббса реакции ΔG позволяет не только определять направление химических реакций, но и оценивать полноту их прохождения, что основывается на взаимосвязях между энергией Гиббса и константой равновесия реакции K . На примере идеальных газов показано, что

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad (5.14)$$

где Q – отношение парциальных давлений газов (см. раздел 3.10); ΔG° – энергия Гиббса реакции при стандартных условиях.

Так, для реакции



выражение для Q имеет следующий вид:

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}. \quad (5.15)$$

В условиях равновесия $\Delta G = 0$ и уравнение (5.14) принимает вид

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \right)_{\text{равн}}. \quad (5.16)$$

Но отношение равновесных парциальных давлений является выражением константы равновесия

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \right)_{\text{равн}} \quad (5.17)$$

Отсюда

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (5.18)$$

Это же уравнение запишем в форме антилогарифма:

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ / RT}. \quad (5.19)$$

Комбинируя уравнения (5.14) и (5.18), можно получить

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q \quad (5.20)$$

или

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K_p}. \quad (5.21)$$

Таким образом, отношение Q / K_p показывает, как далека реакция от состояния равновесия. Для этого нужно знать парциальные давления газов в исходном состоянии и вычислить значение Q . Если $Q < K_p$, то согласно уравнению (5.21) $\Delta G < 0$ и реакция будет протекать в прямом направлении, т.е. в сторону понижения энергии Гиббса. В условиях равновесия величина K_p характеризует отношение равновесных значений парциальных давлений газов. Сравнивая исходное и равновесное состояния, можно вычислить выход реакции.

Анализ уравнения (5.20) позволяет также сделать заключение, что при равенстве абсолютных значений $RT \ln K_p = RT \ln Q$ достигается $\Delta G = 0$ и в системе устанавливается состояние химического равновесия. Это свидетельствует о равенстве энергий Гиббса реагентов и продуктов реакции. Другой вывод состоит в том, что при стандартных условиях, когда парциальные давления газов или концентрации веществ равны 1 атм или 1 М, то соответственно $RT \ln Q = 0$ и $\Delta G = \Delta G^\circ$. Такой результат вполне закономерен, когда в исходном состоянии система оказывается в стандартном состоянии.

Вычисление величины ΔG° реакции можно проводить по уравнению

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ, \text{продукты} - \sum m \Delta G_f^\circ, \text{реагенты} \quad (5.22)$$

если известны стандартные энергии Гиббса ΔG_f° образования каждого вещества – участника реакции. Значения ΔG_f° для многих веществ приводятся в справочной литературе. Отметим, что энергия Гиббса – экстенсивный параметр и в расчетах необходимо учитывать число молей вещества, вступающего в реакцию. Если не ставятся специальные задачи, то число молей принимают численно равным стехиометрическим коэффициентам перед веществами в уравнении реакции.

При вычислении величины ΔG° можно вначале определить значения ΔH° и ΔS° реакции, а затем их подставить в уравнение (5.13) и вычислить величину ΔG° .

Если температура T , при которой протекает реакция, не очень сильно отличается от 298 К, то величину ΔG_T° вычисляют по уравнению (5.13), подставляя в него величины ΔH_{298}° и ΔS_{298}° и фактическое значение T . Но при необходимости проведения

точных расчетов учитывают зависимости функций состояния от температуры. При близких значениях T_1 и T_2 , когда $T_1 < T_2$, зависимостями ΔH и ΔS от T можно пренебречь, и решение системы двух уравнений

$$-RT_1 \ln K_1 = \Delta H - T_1 \Delta S,$$

$$-RT_2 \ln K_2 = \Delta H - T_2 \Delta S$$

приведет в выражению

$$\frac{\Delta H}{T_1} + R \ln K_1 = \frac{\Delta H}{T_2} + R \ln K_2.$$

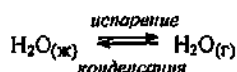
После преобразований этого выражения получаем уравнение

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (5.23)$$

Уравнение (5.23) позволяет вычислить значение K_2 при заданном значении T_2 если известно значение K_1 при T_1 . Из этого уравнения следует также, что влияние температуры на величину константы равновесия зависит как от знака величины ΔH реакции, так и от ее абсолютного значения. Например, для экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) при повышении температуры ($T_2 > T_1$) установится соотношение $\ln \frac{K_2}{K_1} < 0$,

соответственно уменьшится величина константы равновесия ($K_2 < K_1$) и, следовательно, понизится выход реакции.

Пример 5.9. Для фазового перехода



определим направления процесса при температурах 80 и 150 °С.

Решение. Из справочной литературы выпишем значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и S_{298}° для веществ – участников процесса:

	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж / моль	S_{298}° , Дж / (моль · К)
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-286	70
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-242	189

Проведем вычисления величин ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_T° для процесса испарения.

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \sum \Delta H_{f, \text{продукты}}^\circ - \sum \Delta H_{f, \text{реагенты}}^\circ = \\ &= -242 \text{ кДж / моль} - (-286) \text{ кДж / моль} = +44 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= \sum S_{\text{продукты}}^\circ - \sum S_{\text{реагенты}}^\circ = \\ &= 189 \text{ Дж / (моль · К)} - 70 \text{ Дж / (моль · К)} = 119 \text{ Дж / (моль · К)}. \end{aligned}$$

Поскольку отклонение температуры процесса от 298 К не велико, для вычисления величины ΔG_T° используем значения ΔH_{298}° и ΔS_{298}° :

$$\begin{aligned}\Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ = \\ &= 44 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 423 \text{ К} \cdot 119 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} = -6 \text{ кДж} / \text{моль}.\end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_T^\circ < 0$, то $K > 1$ и процесс идет в сторону испарения (при $P = 1 \text{ атм}$).

Определим величину ΔG_T° для процесса конденсации. Сразу можем принять:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298, \text{конд}}^\circ &= -\Delta H_{298, \text{исп}}^\circ = -44 \text{ кДж} / \text{моль}, \\ \Delta S_{298, \text{конд}}^\circ &= -\Delta S_{298, \text{исп}}^\circ = -119 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}).\end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = \\ &= -44 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 353 \text{ К} \cdot (-119) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} = -2 \text{ кДж} / \text{моль}.\end{aligned}$$

Поскольку при данных условиях $\Delta G_T^\circ < 0$, то $K > 1$ и процесс идет в сторону конденсации (при $P = 1 \text{ атм}$).

Вывод: энергия Гиббса позволяет предсказывать направление процесса с учетом изменения условий.

Пример 5.10. Дана химическая реакция



Определим направление этой реакции при температурах 700 и 1000 °С. Если направление реакции изменяется с повышением температуры, то дадим оценку температуры, при которой происходит смена направления реакции. Зависимость термодинамических функций от температуры учитывать не будем.

Решение. Из справочной литературы выпишем значения $\Delta H_{f, 298}^\circ$ и S_{298}° веществ — участников процесса:

	$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж / моль	S_{298}° , Дж / (моль · К)
$\text{CaCO}_{3(\text{к})}$	-1207	93
$\text{CaO}_{(\text{к})}$	-635	40
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	214

Вычисления проведем по той методике, которая применена в примере 5.9.

При температуре 700 °С (973 К)

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{f, 298}^\circ [\text{CaO}] + \Delta H_{f, 298}^\circ [\text{CO}_2] - \Delta H_{f, 298}^\circ [\text{CaCO}_3] = \\ &= -635 \text{ кДж} / \text{моль} + (-393,5) \text{ кДж} / \text{моль} - (-1207) \text{ кДж} / \text{моль} = 179 \text{ кДж} / \text{моль}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^\circ &= S_{298}^\circ [\text{CaO}] + S_{298}^\circ [\text{CO}_2] - S_{298}^\circ [\text{CaCO}_3] = \\ &= 40 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) + 214 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) - 93 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) = 161 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}).\end{aligned}$$

Несмотря на существенное отклонение температуры процесса от стандартной, для оценочного расчета величины ΔG_T° воспользуемся стандартными значениями ΔH_{298}° и ΔS_{298}° .

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ =$$

$$= 179 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 973 \text{ К} \cdot 161 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} = 22 \text{ кДж / моль}.$$

Для обратной реакции $\Delta G_T^\circ = -22 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Следовательно, при $T = 700^\circ \text{C}$ (973 К) реакция идет в обратном направлении.

Воспользуемся вычисленными значениями ΔH_{298}° и ΔS_{298}° и проведем вычисление величины ΔG_T° при температуре 1000°C (1273 К).

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ =$$

$$= 179 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - 1273 \text{ К} \cdot 161 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} = -26 \text{ кДж / моль}.$$

При $T = 1273 \text{ К}$ реакция идет в прямом направлении. Смена направления реакции при повышении температуры подтверждается.

Дадим оценку температуры, при которой происходит изменение направления реакции. Очевидно, при этой температуре реакция при стандартных условиях ($P = 1 \text{ атм}$) меняет направление, когда $K = 1$ и $\Delta G_T^\circ = 0$. Отсюда

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = 0$$

или

$$T = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} = \frac{179 \text{ кДж / моль}}{0,161 \text{ кДж / моль}} = 1112 \text{ К} (839^\circ \text{C}).$$

Эта температура близка к той, выше которой действительно начинается термическое разложение $\text{CaCO}_3(\text{к})$.

Пример 5.11. Для реакции



вычислим значения ΔH° , ΔS° , ΔG° и K_p (при 298 К) и определим направление реакции, если в исходном состоянии $P_{\text{NO}} = 1,2 \text{ атм}$, $P_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ атм}$ и $P_{\text{NO}_2} = 10,0 \text{ атм}$.

Решение. Выпишем из справочной литературы значения $\Delta H_{f,298}^\circ$ и S_{298}° для веществ, участвующих в реакции:

	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{NO}_{2(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж / моль	90	0	34
S_{298}° , Дж / (К·моль)	211	205	240

$$\Delta H_{298}^\circ = n_{\text{NO}_2} \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NO}_2] - n_{\text{NO}} \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NO}] - n_{\text{O}_2} \Delta H_f^\circ[\text{O}_2] =$$

$$= 2 \text{ моль} \cdot 34 \text{ кДж / моль} - 2 \text{ моль} \cdot 90 \text{ кДж / моль} = -112 \text{ кДж}.$$

$$\Delta S_{298}^\circ = n_{\text{NO}_2} \cdot S^\circ[\text{NO}_2] - n_{\text{NO}} \cdot S^\circ[\text{NO}] - n_{\text{O}_2} S^\circ[\text{O}_2] =$$

$$= 2 \text{ моль} \cdot 240 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} - 2 \text{ моль} \cdot 211 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} - 1 \text{ моль} \cdot 205 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = -147 \text{ Дж / К}.$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ =$$

$$= -112 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot (-147 \text{ Дж} / \text{К}) \cdot 1 \text{ кДж} / 1000 \text{ Дж} = -68 \text{ кДж}.$$

Вычисление величины K_p проведем по уравнению (5.19):

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-(-68) \text{ кДж} / (0,00831 \text{ кДж} / \text{К} \cdot 298 \text{ К})} = e^{27} = 10^{12}.$$

Вычислим величину Q_p для заданных парциальных давлений газов:

$$Q_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{(10,0)^2}{(1,0)^2 \cdot 0,5} = 200.$$

Поскольку $Q_p \ll K_p$, то реакция находится далеко от состояния равновесия и должна протекать в прямом направлении.

Комментарий: при вычислении величины K_p использовано значение $R = 0,00831 \text{ кДж} / \text{К}$, в то время как в справочной литературе приводится значение $R = 8,31 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$. Как видно, нами учитывался фактор пересчета $1 \text{ кДж} / 1000 \text{ Дж}$ и принималось во внимание, что все использованные величины до вычислений были отнесены к 1 моль (молярные величины).

Возникает также вопрос об единицах измерения Q . Величины Q и K_p обычно берутся как безразмерные.

Пример 5.12. Рассмотрим следующее равновесие

$\text{PbO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}_2$; $\Delta H_{298}^\circ = -63,7 \text{ кДж} / \text{моль}$. При $T_1 = 298 \text{ К}$ константа равновесия $K_p = 49,7$. Вычислим значение K_p для этой реакции при $T_2 = 398 \text{ К}$.

Решение. Вычисления проведем на основе уравнения (5.23):

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = + \frac{63,7 \text{ кДж} / \text{моль}}{0,00831 \text{ кДж} / (\text{моль} \cdot \text{К})} \cdot \left(\frac{1}{398 \text{ К}} - \frac{1}{298 \text{ К}} \right) = -6,5. \quad K_2 = 7,4 \cdot 10^{-2}$$

Ответ: $K_{398} = 7,4 \cdot 10^{-2}$. Реакция является экзотермической. С повышением температуры величина константы равновесия уменьшается и выход реакции понижается.

Качественная оценка влияния температуры на направление химических реакций может быть выполнена при использовании стандартных значений ΔH° и ΔS° . Пренебрегая зависимостью этих функций от температуры, температурный вклад учитывают за счет произведения $T\Delta S^\circ$. При этом знак и величина ΔG° будут определяться как величинами, так и знаками ΔH° и $T\Delta S^\circ$. Для конкретных реакций при заданных значениях T проводят расчеты величин ΔG_T° , которые позволяют делать оценочные выводы о направлении реакций.

В качестве примеров выбрано несколько химических реакций. Для них вычислены стандартные значения ΔH° , ΔS° , и ΔG° ($T = 298 \text{ К}$), которые обобщены в табл. 5.3.

Итак, обратим внимание на знаки ΔH° и ΔS° . Возможны четыре варианта их сочетания, что отражено в реакциях 1 – 4. Типичными для химических реакций являются первые два варианта из указанных в табл. 5.3. Допустим (первый вариант), что величины ΔH° и ΔS° имеют одинаковый отрицательный знак. Тогда в уравнении энергии Гиббса $\Delta H^\circ < 0$ и $-T\Delta S^\circ > 0$. Как известно, реакция идет слева направо при $\Delta G^\circ < 0$, т.к. $K > 1$. В наших условиях «энтальпийный фактор» способствует прямой реакции, а «энтропийный фактор» помогает реакции идти в обратном направлении.

Суммарное влияние обоих факторов таково, что при низких температурах основной вклад в изменение свободной энергии будет вносить «энтальпийный фактор» и реакция приобретет прямое направление. Но при повышении температуры произведение $T\Delta S^\circ$ возрастает и наступает момент, когда $|T\Delta S^\circ| > |\Delta H^\circ|$. Превалирующим становится «энтропийный фактор», и с учетом отрицательного знака ΔS° изменится знак величины ΔG° , реакция преодолет состояние равновесия и пойдет в обратном направлении. Примером может служить первая реакция из приведенных в табл. 5.3.

Т а б л и ц а 5.3. Набор химических реакций, характеризующихся разными знаками величин ΔH° и ΔS°

Номер реакции	Химическая реакция	ΔH° , кДж	ΔS° , Дж/К	ΔG° , кДж
1	$2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$	-198	-188	-142
2	$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	+178	+159	-131
3	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} + 2\text{CO}_{2(g)}$	-67	+538	-227
4	$3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{O}_{3(g)}$	+286	-137	+326
5	$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-803	-4	-802

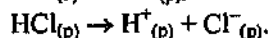
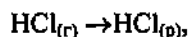
Рассмотрим второй вариант: знаки ΔH° и ΔS° опять одинаковые, но положительные. Оценку знака величины ΔG° проведем так же, как в первом варианте, но вывод получим противоположный. При низких температурах реакция пойдет в обратном направлении ($\Delta H^\circ > 0$), а при высоких – в прямом ($-T\Delta S^\circ < 0$). Такой вариант часто реализуется при разложении сложных веществ на простые, особенно если разложение сопровождается выделением газов. Энтропия системы должна возрастать, что способствует самопроизвольному течению реакции (когда «энтальпийный фактор» перестает компенсировать рост произведения $T\Delta S^\circ$). Пример – вторая реакция в табл. 5.3.

Следующие два варианта встречаются значительно реже. Третья реакция должна происходить в прямом направлении независимо от температуры, т.к. $\Delta H^\circ < 0$ и $-T\Delta S^\circ < 0$. Четвертая реакция не идет самопроизвольно ни при каких температурах, т.к. $\Delta H^\circ > 0$ и $-T\Delta S^\circ > 0$. Как известно, озон образуется при электрическом разряде через слой кислорода. Таким путем достигается повышение свободной энергии системы, что не происходит самопроизвольно.

Встречаются также варианты, когда в ходе реакции энтропия системы почти не изменяется. Это может происходить, например, когда число молей газов в продуктах реакции и в исходных веществах одинаково. Примером может служить пятая реакция в табл. 5.3. Очевидно, влияние температуры на направление таких реакций становится минимальным.

Расчет ΔG° для реакций в водных растворах. Имеются некоторые особенности вычисления величины ΔG° для реакций в водных растворах. И прежде чем перейти к соответствующим расчетам, еще раз представим то, что происходит с веществами при их контакте с водой. Они могут растворяться и диссоциировать на ионы. Противоположные процессы могут приводить к взаимодействию ионов и образованию, например, малорастворимого соединения и выделению его в виде осадка из раствора. Все эти процессы характеризуются изменением термодинамических функций.

Допустим, что в воде растворяется $\text{HCl}_{(г)}$. Процесс растворения идет по стадиям:



Вещества в водном растворе гидратированы.

Учитывая только исходное и конечное состояния системы, получим суммарное уравнение

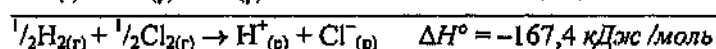


Приведенная величина ΔH° является *интегральной энтальпией растворения при бесконечном разбавлении раствора*.

Весьма большое разбавление раствора необходимо, чтобы обеспечить полную ионизацию HCl , т.к. ионизация растворенного вещества также вносит свой вклад в величину энтальпии растворения и ее изменение делает эту величину непостоянной.

Обратим внимание на знак ΔH° . Казалось бы, он должен быть положительным. При распаде молекул HCl на ионы необходимо разорвать химические связи, что требует введения энергии в систему ($\Delta H^\circ > 0$). Но одновременно протекает процесс гидратации ионов H^+ и Cl^- в водном растворе, который сопровождается образованием связей между ионами и молекулами воды. Таких связей образуется много. Система теряет энергию ($\Delta H^\circ < 0$), и именно этот вклад в интегральную энтальпию растворения $\text{HCl}_{(г)}$ оказывается преобладающим.

Рассмотрим еще два дополнительных положения. Первое касается нулевого уровня при определении величин энтальпий образования химических соединений ΔH°_f . Как известно, значения ΔH°_f для простых веществ в их наиболее устойчивом состоянии приняты равными нулю. Для рассматриваемого примера в качестве исходных веществ целесообразно выбрать $\text{H}_{2(г)}$ и $\text{Cl}_{2(г)}$. Поэтому приходится учитывать стадию перехода $\text{H}_{2(г)}$ и $\text{Cl}_{2(г)}$ в $\text{HCl}_{(г)}$. В целом получим



Проанализируем второе положение. Величина $\Delta H^\circ = -167,4 \text{ кДж / моль}$ относится к обоим ионам $\text{H}^+_{(р)}$ и $\text{Cl}^-_{(р)}$. Как найти соответствующие величины для индивидуальных ионов? Принято считать стандартную энтальпию образования иона $\text{H}^+_{(р)}$ (1М раствор) равной нулю. Тогда величина $\Delta H^\circ = -167,4 \text{ кДж / моль}$ может быть принята в качестве энтальпии образования иона $\text{Cl}^-_{(р)}$. Для других ионов энтальпии образования вычисляют аналогичным образом, исходя из нулевого уровня энтальпии образования иона $\text{H}^+_{(р)}$. Стандартные значения энтальпий образования гидратированных ионов ΔH°_f приведены в справочной литературе (см. приложение 10).

Таким же путем решается проблема определения энтропии ионов в водных растворах. В результате процессов растворения и ионизации число частиц в растворе возрастает, что должно приводить к росту энтропии системы. Но процесс гидратации

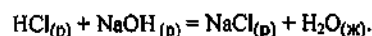
ионов будет сопровождаться понижением энтропии. Особой склонностью к гидратации обладают небольшие по размеру катионы, прежде всего ионы H^+ . При образовании сильно гидратированных ионов суммарное изменение энтропии в процессе растворения может быть даже отрицательным.

Как и в случае определения энтальпий образования ионов в водных растворах, стандартная энтропия иона $H^+_{(p)}$ (1 M раствор) условно принята равной нулю. Относительно этого уровня вычислены значения S° других ионов. Они приводятся в справочной литературе (см. приложение 10). Необычным представляется то, что для некоторых анионов в водных растворах энтропия оказывается отрицательной величиной. Так, $S^\circ[OH^-_{(p)}] = -11 \text{ Дж} / (K \cdot \text{моль})$, $S^\circ[F^-_{(p)}] = -14 \text{ Дж} / (K \cdot \text{моль})$. Стандартные концентрации для ионов — 1 M растворы.

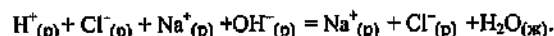
Используя справочные значения ΔH_f° и S° для ионов в водных растворах, можно проводить вычисления величин ΔG° для реакций в водных растворах.

Пример 5.13. Вычислим величину ΔG° для реакции нейтрализации при взаимодействии HCl и NaOH в водном растворе. $T = 298 \text{ K}$.

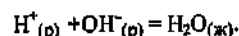
Решение. Реакция нейтрализации выражается уравнением



HCl — сильная кислота, NaOH — сильное основание. Полагаем, что они полностью ионизированы в разбавленном растворе. Уравнение реакции нейтрализации составим в ионной форме:



Сократим те ионы, которые повторяются слева и справа в уравнении, что позволяет выразить уравнение реакции в сокращенной ионной форме:



Согласно уравнению вычислим величину $\Delta G^\circ_{298 \text{ K}}$, используя справочные значения величин ΔH_f° и S° :

$$\begin{aligned} & H^+_{(p)} + OH^-_{(p)} = H_2O_{(ж)} \\ \Delta H_f^\circ, \text{ кДж} / \text{моль} & \quad 0 \quad -230 \quad -286 \\ S^\circ, \text{ Дж} / (K \cdot \text{моль}) & \quad 0 \quad -11 \quad 70 \\ \Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ, \text{ продукты} - \sum \Delta H_f^\circ, \text{ реагенты} = \\ & = 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ[H_2O_{(ж)}] - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ[H^+_{(p)}] - 1 \text{ моль} \cdot \Delta H_f^\circ[OH^-_{(p)}] = \\ & = 1 \text{ моль} \cdot (-286 \text{ кДж} / \text{моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-230 \text{ кДж} / \text{моль}) = -56 \text{ кДж}. \\ \Delta S^\circ = \sum S^\circ, \text{ продукты} - \sum S^\circ, \text{ реагенты} = \\ & = 1 \text{ моль} \cdot S^\circ[H_2O_{(ж)}] - 1 \text{ моль} \cdot S^\circ[H^+_{(p)}] - 1 \text{ моль} \cdot S^\circ[OH^-_{(p)}] = \\ & = 1 \text{ моль} \cdot 70 \text{ Дж} / (K \cdot \text{моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-11) \text{ Дж} / (K \cdot \text{моль}) = 81 \text{ Дж} / K. \\ \Delta G^\circ_{298 \text{ K}} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \\ & = -56 \text{ кДж} - 298 \text{ K} \cdot 81 \text{ Дж} / K \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} = -80 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Комментарий: отметим, что в ходе реакции нейтрализации происходит значительное понижение свободной энергии системы, свидетельствующее о высокой полноте ее прохождения. Можно сделать также полезный вывод о том, что величина ΔG° для реакции нейтрализации будет такой же и в случае других кислот и щелочей, если они являются сильными электролитами. Остальные ионы остаются в растворе без изменения и фактически не участвуют в реакции.

5.9. Устойчивость химических соединений

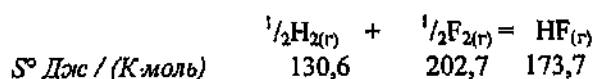
Величины стандартных энергий Гиббса образования химических соединений ΔG_f° характеризуют их устойчивость. Отрицательное значение ΔG_f° ($\Delta G_f^\circ < 0$) свидетельствует об устойчивости химического соединения при стандартных условиях. Кроме того, чем больше абсолютное значение ΔG_f° , тем выше устойчивость соединения. Известны химические соединения, для которых ΔG_f° имеет положительное значение ($\Delta G_f^\circ > 0$). Это означает нестабильность соединения при стандартных условиях. Его нельзя получить прямым синтезом из простых веществ, но возможны другие методы синтеза, например путем разложения еще более сложных химических соединений.

В качестве примера сравним галогеноводороды с позиции их стабильности. Выпишем для них значения ΔH_f° , S° и ΔG_f° :

	HF _(г)	HCl _(г)	HBr _(г)	HI _(г)
ΔH_f° , кДж / моль	-273	-92,3	-36,0	25,9
S° , Дж / К·моль	173,7	186,8	198,6	206,3
ΔG_f° , кДж / моль	-275	-95,3	-53,6	1,3

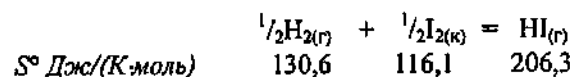
Судя по значениям ΔG_f° , стабильность галогеноводородов понижается в последовательности от HF_(г) до HI_(г). Более того, соединение HI_(г) нестабильно при стандартных условиях. В такой же последовательности изменяются значения ΔH_f° . Реакция образования галогеноводородов становится все менее экзотермической, а при образовании HI_(г) из простых веществ – H_{2(г)} и I_{2(г)} – реакция эндотермична. Но несмотря на отмеченную корреляцию между величинами ΔG_f° и ΔH_f° , нельзя сделать вывод об устойчивости химических соединений только на основе значений ΔH_f° . Нужно учитывать изменение ΔS° для реакций образования соединений из простых веществ.

Значения S° простых веществ используем для вычисления ΔS_f° реакции образования HF_(г):



Значение ΔS_f° $[\text{HF}_{(\text{г})}] = 7,1 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$.

Проведем аналогичный расчет для $\text{HI}_{(\text{г})}$. В качестве наиболее устойчивых простых веществ приняты $\text{H}_{2(\text{г})}$ и $\text{I}_{2(\text{к})}$:



Значение ΔS_f° $[\text{HI}_{(\text{г})}] = 82,9 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$.

Изменение функции ΔS_f° в большей мере стабилизирует ($-T \cdot \Delta S^\circ < 0$) соединения $\text{HI}_{(\text{г})}$ по сравнению с $\text{HF}_{(\text{г})}$. Но при стандартных условиях величина ΔH_f° существенно превалирует над величиной $T \cdot \Delta S^\circ$ и преимущественно определяет относительную устойчивость галогеноводорода.

Таким образом, об относительной устойчивости однотипных соединений нельзя судить лишь по величинам ΔH_f° и ΔS_f° отдельно. Правильный вывод можно сделать только используя значения ΔG_f° .

Рассмотрим в качестве другого примера ряд нормальных углеводородов:

		$\text{CH}_{4(\text{г})}$	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	$\text{C}_5\text{H}_{12(\text{г})}$	$\text{C}_6\text{H}_{14(\text{г})}$
ΔH_f° , кДж / моль		-75	-84,7	-104	-124	-146	-167
ΔS_f° , Дж / (К · моль)		-81	-173,7	-269,5	-366,8	-458,8	-561,4
ΔG_f° , кДж / моль		-51,0	-32,9	-24,0	-17,0	-8,4	+0,3

Последовательность изменения величин ΔG_f° показывает, что по мере увеличения молекулярной массы углеводородов их устойчивость при стандартных условиях понижается. Это происходит независимо от возрастания экзотермичности образования углеводородов. Величина ΔS_f° имеет отрицательный знак, и по мере роста абсолютных значений произведения ($-T \cdot \Delta S^\circ > 0$) свободная энергия образования углеводородов понижается. Начиная с C_6H_{14} и далее в этом ряду, углеводороды становятся неустойчивыми по отношению к распаду на простые вещества или более легкие члены ряда при 298 К. Учитывая определяющий вклад величины $T \Delta S_f^\circ$ в изменение ΔG_f° этих соединений, можно ожидать, что по мере повышения температуры граница неустойчивости будет перемещаться в сторону более легких углеводородов. Это явление используется в технологии переработки нефти (термический крекинг нефти).

В данном примере последовательности изменения величины ΔG_f° и относительной устойчивости углеводородов вполне согласуются. Но необходимо сделать

следующее уточнение. Если состав соединений изменяется, то для них величины ΔG_f° (и других термодинамических функций) будут переменными не только за счет различия в устойчивости соединений, но и за счет изменения их состава. Поэтому при сравнении относительной устойчивости соединений разного состава нужно пользоваться их приведенными значениями свободной энергии образования $\Delta G_{f, \text{привед}}^\circ$. Рекомендуется делить величину ΔG_f° соединения на сумму степеней окисления катионов в его формуле.

Вычислим значения $\Delta G_{f, \text{привед}}^\circ$ для ряда нормальных углеводородов, учитывая число атомов углерода (IV) в их формуле.

	$\text{CH}_{4(\text{г})}$	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	$\text{C}_5\text{H}_{12(\text{г})}$	$\text{C}_6\text{H}_{14(\text{г})}$
$\Delta G_f^\circ, \text{ кДж/моль}$	-12,7	-4,1	-2,0	-1,1	-0,4	0,0

В данном случае последовательность изменения величин $\Delta G_{f, \text{привед}}^\circ$ сохраняется.

Применяемая методика расчета подразумевает, что при разложении сложных соединений образуются простые вещества, например $\text{C}_{\text{графит}}$ и $\text{H}_{2(\text{г})}$, для которых $\Delta G_f^\circ = 0$.

Труднее сравнивать по устойчивости твердофазные соединения разного состава, используя значения приведенных свободных энергий (или энтальпий) их образования. Даже в однотипных соединениях, например оксидах одного и того же элемента в разной степени окисления, могут изменяться структура, типы связей и другие факторы, влияющие на их устойчивость при нагревании или в иных условиях. Поэтому результаты использования данной методики для вещества в твердом состоянии можно принимать лишь в качестве приближенной качественной оценки их относительной устойчивости.

Пример 5.14. Оценим относительную устойчивость при нагревании оксидов марганца: $\text{MnO}_{(\text{к})}$, $\text{Mn}_2\text{O}_{4(\text{к})}$, $\text{Mn}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, $\text{MnO}_{2(\text{к})}$

Решение. Выпишем из справочной таблицы значения ΔG_f° для оксидов марганца и вычислим соответствующие им приведенные значения свободной энергии образования.

		$\text{MnO}_{(\text{к})}$	$\text{Mn}_2\text{O}_{4(\text{к})}$	$\text{Mn}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	$\text{MnO}_{2(\text{к})}$
$\Delta G_f^\circ, \text{ кДж/моль}$		-363	-1280	-893	-466
$\Delta G_{f, \text{привед}}^\circ, \text{ кДж/моль}$		-182	-160	-149	-117

Согласно величинам $\Delta G_{f, \text{привед}}^\circ$ устойчивость оксидов марганца должна возрастать в последовательности $\text{MnO}_{2(\text{к})} < \text{Mn}_2\text{O}_{3(\text{к})} < \text{Mn}_2\text{O}_{4(\text{к})} < \text{MnO}_{(\text{к})}$. При термическом разложении MnO_2 по мере повышения температуры нагрева оксиды марганца сменяют друг друга именно в этой последовательности.

Относительную устойчивость молекулярных соединений также можно оценить, сопоставляя средние значения энергии химических связей, образующих их молекулы, в расчете на 1 моль связей (см. раздел 8.1). Такую методику используют для соединений с идентичными химическими связями. При низких температурах расчеты ограничиваются энтальпиями связей. В качестве примера на рис. 5.2 приведены средние значения энтальпии связей Э–Н в гидридах *p*-элементов (Э) IVA, VA, VIA и VIIA групп периодической таблицы.

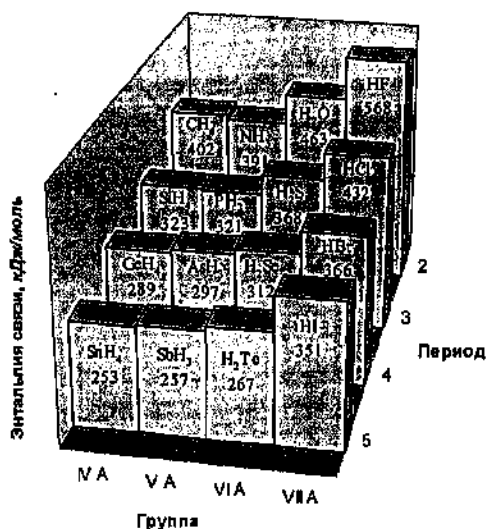


Рис.5.2. Средние значения энтальпии связей Э–Н в гидридах *p*-элементов (Э), кДж/моль

Сопоставляя приведенные значения энтальпии связи Э–Н, приходим к выводу, что устойчивость гидридов у элементов в группе понижается по мере повышения их атомного номера. У элементов конца каждого периода устойчивость гидридов возрастает, и по наибольшей устойчивости выделяются галогеноводороды.

Нередко представляет интерес температурная зависимость устойчивости химических соединений. Для приближенной оценки такой зависимости (без учета зависимости ΔH_f° и S° от T) исходят из состояния равновесия реакции разложения соединения на простые вещества при температуре T , но в расчете используют стандартные значения ΔH° и ΔS° : $\Delta G_f^\circ \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$. Тогда можно принять $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$. Соединение остается

термодинамически устойчивым при температурах, меньших T , и спонтанно разлагается при температурах, больших T .

Еще раз обратимся к табл. 5.3. Карбонат кальция разлагается в соответствии с уравнением реакции $\text{CaCO}_{3(\text{к})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H^\circ = +178$ кДж и $\Delta S^\circ = +159$ Дж/К. Оценка термодинамической устойчивости $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$ (см. пример 5.10) приводит к следующему значению температуры, при которой реакция изменяет направление, равному 1112 К. Следовательно, $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$ термодинамически стабилен при температурах до 1112 К. Однако не следует забывать, что принятая методика расчета дает приближенную оценку температурной границы термодинамической устойчивости соединений.

Если величины ΔH° и ΔS° для реакции разложения соединения имеют разные знаки, то термодинамическая стабильность соединения не изменяется с повышением температуры. Примером может служить озон (см. табл.5.3). Реакция разложения озона $2\text{O}_{3(\text{г})} \rightarrow 3\text{O}_{2(\text{г})}$, $\Delta H^\circ = -286$ кДж, $\Delta S^\circ = +137,4$ Дж / К, протекает самопроизвольно при любых значениях T . В этом легко можно убедиться, если значения ΔH° и ΔS° подставить в уравнение $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Соотношение $\Delta G^\circ < 0$, т.е. $K > 1$, выполняется независимо от значения T .

5.10. Топливо как источник энергии

Нефть и природный газ образовались на Земле, наиболее вероятно, из морских организмов, которые жили около 500 миллионов лет назад. Уголь сформировался из остатков растений, которые были погребены в недрах Земли и подвергались воздействию высокого давления и тепла в течение длительного периода времени. Уголь, нефть и природный газ являются основными видами природного топлива.

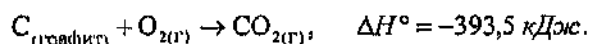
Топливо как источник теплоты сыграло огромную роль в жизни человека на Земле. Около 750 000 лет прошло с того момента, когда человек научился пользоваться огнём. Появилась возможность готовить пищу на огне. Получив источник теплоты, человек смог освоить более холодные пространства нашей планеты. Далее началось освоение технологий с использованием теплоты, производство металлов и изделий из них. Преобразование теплоты в механическую работу в середине восемнадцатого столетия привело к индустриальной революции. Люди научились преобразовывать теплоту в механическую энергию пара и далее – в электрическую. В двадцатом веке человек освоил ракетные двигатели, и в 1957 г. в СССР был запущен первый искусственный спутник Земли. Перед человечеством открывалась возможность освоения других планет.

Всё возрастающие масштабы потребления природного топлива породили новые проблемы. Среди них особое место занимают такие, как угроза остаться без источников энергии в результате истощения запасов природного топлива и техногенное загрязнение природной среды, в которое существенный вклад вносят производство электроэнергии на тепловых электростанциях и автомобильный транспорт.

По оценкам специалистов, уже в первой половине двадцать первого столетия человечество начнёт ощущать дефицит природного газа и нефти. Уголь сохранится дольше. Но его использование как топлива не удобно. Уголь содержит примеси серы и других элементов, которые при его сгорании поступают в атмосферу. Кроме того, люди привыкли использовать жидкое и газообразное топливо, которое углём не всегда можно заменить. Возникла задача переработки угля в другие более приемлемые виды топлива.

Уголь в зависимости от возраста различается содержанием углерода. Наиболее старые сорта угля (возраст около 250 миллионов лет) состоят на 80 % из углерода. Уголь «молодых» сортов содержит от 45 до 70 % углерода.

В основе процесса горения угля лежит следующая реакция:



В расчете на 1 кг угля теплота реакции

$$q = \frac{-393,5 \text{ кДж}}{1 \text{ моль C}} \cdot \frac{1}{12,0 \text{ г C} / 1 \text{ моль C}} \cdot \frac{1000 \text{ г C}}{1 \text{ кг C}} =$$

$$= -32791,7 \text{ кДж} / \text{кг C}, \text{ или } -32,8 \text{ кДж} / \text{г}.$$

Дополнительно нужно учесть процент C в угле.

Природный газ, жидкие продукты переработки нефти и некоторые синтетические продукты способны выделять при сгорании большое количество теплоты. Теплота сгорания для некоторых топлив приведена в табл. 5.4.

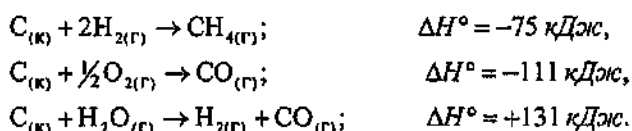
Т а б л и ц а 5.4. *Теплота сгорания ископаемого угля, типичных органических топлив и некоторых синтетических продуктов*

Вид топлива	Теплота сгорания, кДж/г	Вид топлива	Теплота сгорания, кДж/г
C _(графит)	32,8	CH ₃ OH _(ж)	22,7
CH ₄ (г)	50,1	C ₂ H ₅ OH _(ж)	29,8
C ₂ H ₆ (г)	51,4	C ₁₂ H ₂₆ (ж)*	44,1
C ₃ H ₈ (г)	50,0	N ₂ H ₄ (ж)	16,4
C ₄ H ₁₀ (г)	49,6	NH ₃ (г) (до NO ₂)	20,5
C ₈ H ₁₈ (ж)	47,7	H ₂ (г)	121,0

* Условная формула керосина (фракция C₉ – C₁₆)

Сравнивая различные виды топлива по величине теплоты сгорания, нельзя не учитывать дополнительные показатели: стоимость, фазовое состояние и другие.

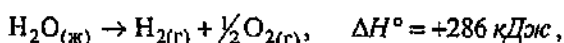
Поиск путей газификации угля ведётся уже в течение длительного времени. Предлагаются способы, которые требуют применения специальных условий, использования катализаторов. Некоторые из них основаны на проведении реакций:



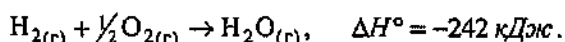
Полученный CO_(г) может использоваться не только в качестве газообразного топлива, но и для синтеза метанола, CH₃OH, который представляет интерес как жидкое топливо.



Еще раз обратим внимание на табл. 5.4, из которой следует очень высокое значение теплоты сгорания H₂(г). Не случайно использование водорода как топлива выделили в самостоятельную проблему. Основным источником водорода является вода. Но её разложение:



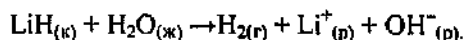
является эндотермическим процессом и требует даже больших затрат энергии, чем получают за счет реакции:



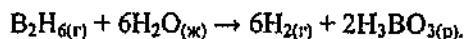
Несмотря на это, проводятся работы по электрохимическому и термическому разложению воды и ведётся поиск фотохимических и биохимических методов по-

лучения водорода, что может оказаться экономически выгодным даже в обычной энергетике.

Возникает также проблема хранения водорода. В отличие от газообразных углеводородов он не сжимается под давлением при комнатной температуре. Одним из возможных вариантов «консервирования» водорода является получение гидридов металлов (LiH , NaH , BeH_2 и др.). Многие гидриды металлов легко взаимодействуют с водой, выделяя водород:

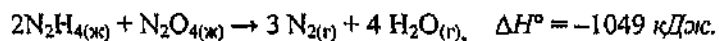


Среди гидридов неметаллов подобным образом ведёт себя гидрид бора:



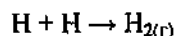
В настоящее время водород оправдывает себя как ракетное топливо. Для ракетного топлива важна высокая теплота сгорания в расчете на единицу массы и выбор окислителя. Хорошим окислителем для водорода является кислород. Сжиженные $\text{H}_{2(\text{ж})}$ ($T_{\text{кип}} = -253^\circ\text{C}$) и $\text{O}_{2(\text{ж})}$ ($T_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$) используются для заправки мощных ракет.

Если предусматривается хранение ракетного топлива в готовом виде в течение некоторого времени, то более удобной парой является $\text{N}_2\text{H}_{4(\text{ж})} - \text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})}$. Эти вещества представляют собой жидкости при стандартных условиях. При окислении гидразина N_2H_4 тетраоксидом азота N_2O_4 происходит реакция:



Ракеты, которые рассчитаны на длительное хранение до старта и быструю подготовку к запуску, обычно заправляют твердым топливом. В качестве топлива могут использоваться пороха, металлы (Li , Al), а в качестве окислителя — перхлорат аммония NH_4ClO_4 .

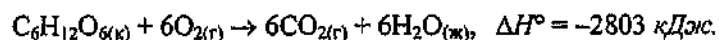
В настоящее время ведется поиск новых ракетных топлив, таких как комплексные гидриды, атомарный водород и другие. Только за счет реакции



можно получить теплоту в количестве 218 кДж/г H_2 .

Конечно, человека волнует не только ракетное топливо, но и иные источники энергии, необходимые для его повседневного существования. Энергия необходима живым организмам для химической, механической и биосинтетической работы. Человек и другие живые организмы получают энергию при окислении пищевых продуктов. По оценке специалистов, человек требует для своего существования примерно такое же количество энергии, которое потребляет 100-ваттная электрическая лампа.

Пища расходуется не только на производство энергии. Она поставляется вещества, необходимые для роста и обновления тканей живого организма и для синтеза соединений, которые регулируют биологические операции. Но с энергетических позиций пищу можно оценивать по теплоте, которую она выделяет при окислении. Рассмотрим это положение на примере глюкозы. Реакция окисления глюкозы:



Вычислим, сколько энергии в килокалориях выделяется при окислении 1 г глюкозы.

$$q = \frac{-2803 \text{ кДж / моль } C_6H_{12}O_{6(к)}}{180 \text{ г } C_6H_{12}O_{6(к)} / \text{ моль } C_6H_{12}O_{6(к)}} \cdot \frac{1 \text{ ккал}}{4,184 \text{ кДж}} = 3,72 \text{ ккал / г.}$$

Жиры при окислении выделяют энергию в расчете на 1 г примерно в 2,5 раза больше, чем глюкоза.

Согласно закону Гесса не важно, какими путями и в ходе каких биологических процессов происходит окисление пищевого продукта в живом организме. Если конечными продуктами окисления глюкозы являются $CO_{2(г)}$ и $6H_2O_{(ж)}$, то значение ΔH° соответствующих процессов в живом организме будет равно энергии, выделенной при её сжигании в калориметре.

Список рекомендуемой литературы

1. Зайцев О.С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. 295 с.
2. Колесников И.М., Бабин Е.П. Краткий курс химической термодинамики. Киев: Выща шк., 1988. 199 с.
3. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 527 с.
4. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 326 с.

Вопросы к главе 5

- 5.1. Что является предметом изучения термохимии и термодинамики? Что позволяет предсказывать химическая термодинамика в отношении химических реакций?
- 5.2. Охарактеризуйте различие между изолированными, закрытыми и открытыми системами. Приведите примеры для каждого из перечисленных типов систем. Можно ли колбу с раствором, в котором протекает химическая реакция, отнести к системам закрытого типа? Имеет ли при этом значение фазовое состояние реагентов и продуктов реакции? К какому типу систем можно отнести нашу планету, рассматривая в целом ее литосферу, гидросферу и атмосферу?
- 5.3. Как взаимосвязаны между собой такие понятия, как «термодинамическая система», «термодинамические параметры» и «термодинамические свойства»? Каково различие между интенсивными и экстенсивными свойствами? Приведите примеры тех и других.
- 5.4. Чем характеризуется термодинамическое состояние системы и термодинамический процесс? Дайте определение функций состояния и функций перехода. В чем состоит различие между ними? Допустим, что система переходит из состояния с энергией E_1 в состояние с энергией E_2 и при этом совершается работа w против внешнего давления. Почему $\Delta E = E_2 - E_1$ рассматривают как изменение функции состояния системы, а величину w представляют как функцию перехода?

5.5. Каковы признаки процесса в термодинамической системе? Какая классификация процессов существует в зависимости от параметров, которые в ходе процессов остаются постоянными или становятся переменными? Можно ли представить процессы, в ходе которых все возможные параметры системы остаются постоянными или все они являются переменными?

5.6. Дайте определение термодинамически обратимых и термодинамически необратимых процессов. Известно, что химическую реакцию



можно осуществить в разных направлениях: при высоких температурах – в прямом, а при низких температурах – в обратном. Почему такую реакцию с учетом изложенных аргументов нельзя отнести к термодинамически обратимым процессам, несмотря на ее обратимость при изменении условий?

5.7. Каковы взаимосвязи между температурой и тепловым равновесием систем (нулевой закон термодинамики), а также температурой и направлением перехода теплоты между телами (второй закон термодинамики)?

5.8. Что показывает тепловой эффект химической реакции? Как определяют знак теплового эффекта, например экзотермической реакции, на основе термодинамической и термохимической систем знаков?

5.9. Дайте определение понятиям «теплоемкость», «удельная теплоемкость», «молярная теплоемкость». Как можно выразить общую взаимосвязь между теплоемкостью, массой вещества и изменением температуры системы? Если одно и то же тело нагревалось при разных температурах, но величина ΔT во всех случаях оказалась одинаковой, то будет ли при этом одинаковой величина q ?

5.10. Чему равны молярные теплоемкости газов при постоянном объеме (C_V) и постоянном давлении (C_P)? Каково соотношение между этими величинами? Почему газы, молекулы которых имеют сложный состав и строение, характеризуются более высокими значениями теплоемкости по сравнению со значениями теплоемкости газов, молекулы которых одноатомны?

5.11. В общем случае теплота q не является функцией состояния системы, однако q_P становится таковой. Как это можно доказать, исходя из уравнения (5.3): $q_P = \Delta U + p\Delta V$? Почему суммой $q + w$ можно задавать изменение состояния системы, не ограничиваясь процессами, сопровождающимися только совершением работы расширения газов? В каких условиях справедливо равенство $q_{\text{обр}} = -w_{\text{обр}}$?

5.12. Дайте определение энтальпии. Докажите, что энтальпия есть функция состояния системы. Является ли энтальпия экстенсивным или интенсивным параметром? В каких условиях приближенно соблюдается равенство $\Delta H \cong \Delta U$?

5.13. Опишите конструкцию калориметра – прибора для измерения тепловых эффектов химических реакций. Как производится в нем измерение теплового эффекта реакции? Что означает понятие «теплоемкость калориметра» и как ее значение используют при вычислении теплового эффекта реакции?

5.14. Дайте определение стандартной энтальпии образования химического соединения ΔH_f° . Какие вещества приняты в качестве простых? Какие значения ΔH_f° установлены для простых веществ?

- 5.15. Как формулируется закон Гесса? Как можно объяснить справедливость этого закона, если исходить из того, что энтальпия есть функция состояния системы? Почему энтальпия реакции зависит от фазового состояния веществ – участников реакции?
- 5.16. При определении ΔH° суммарной реакции проводят суммирование как составляющих ее реакций, так и соответствующих им значений ΔH_f° . А как поступают при суммировании с величиной ΔH_i° , если соответствующая реакция суммируется с коэффициентом $1/2$, или если при суммировании приходится использовать реакцию, обратную той, для которой известна величина ΔH_f° ?
- 5.17. Если известны значения энтальпий образования всех веществ – участников реакции, то можно вычислить изменение энтальпии в результате реакции (энтальпию реакции). Каков порядок вычисления ΔH° реакции? Какую роль при вычислении этой величины играют стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции? Как изменится величина ΔH° реакции, если все стехиометрические коэффициенты в ее уравнении умножить (или разделить) на одно и то же число? Каковы единицы СИ ΔH° реакции?
- 5.18. В справочных таблицах приводятся значения стандартных энтальпий образования веществ, которые справедливы только при стандартных условиях и $T = 298\text{ K}$. Как поступают при вычислении энтальпий реакций ΔH°_r , протекающих при $T \neq 298\text{ K}$? При заданной температуре вещество может находиться в ином фазовом состоянии, чем при 298 K . Как учитывают фазовые переходы при вычислении величин ΔH°_r ?
- 5.19. Энтальпия является функцией состояния системы. Почему с помощью энтальпии невозможно однозначно описать переход системы из одного состояния в другое? Какие функции состояния системы используются наряду с энтальпией для описания химических превращений?
- 5.20. Дайте определение энтропии. В каких системах энтропия может однозначно определять направление процессов и какова формулировка второго закона термодинамики для данного типа систем? Почему стандартные энтальпии образования веществ задают в форме изменения энтальпии ΔH_f° , а стандартные энтропии веществ – в форме абсолютных значений энтропии S° ? Какова роль третьего закона термодинамики в определении абсолютных значений энтропии веществ? Приведите единицы СИ энтропии. Как вычисляют изменение энтропии в результате реакции ΔS° ?
- 5.21. Приведите уравнения, являющиеся основой для определения энергии Гельмгольца и энергии Гиббса? Для каких типов процессов используется каждая из этих функций состояния системы? Для каких систем и процессов удобно использовать энергию Гиббса? Как величина ΔG определяет направление самопроизвольных процессов и состояние равновесия?
- 5.22. Как выражается взаимосвязь между величинами ΔG° и K , где K – константа равновесия? Если известны значение и знак величин ΔG° , ΔH° и ΔS° , то как можно определить влияние температуры на величину K ?

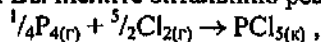
- 5.23. Концентрации веществ или парциальные давления в системе в исходном состоянии могут быть заданы произвольно. Для этого состояния можно вычислить величину Q (отношение концентраций веществ или парциальных давлений газов). Какую информацию можно получить, сопоставляя значения Q и K для одной и той же системы? Какова взаимосвязь между ΔG (нестандартные условия) и ΔG° (стандартные условия)? Основываясь на уравнении (5.20), покажите, при каких условиях $\Delta G = \Delta G^\circ$. При каком значении Q устанавливается это равенство? Как можно интерпретировать роль выражения $RT \ln Q$ в уравнении (5.20)? Проанализируйте роль отношения Q/K_p в уравнении (5.21).
- 5.24. Проанализируйте возможности применения уравнения (5.23) для определения характера влияния температуры на величину константы равновесия K . Каким образом величина и знак энтальпии реакции ΔH° определяют характер данной зависимости? Что изменится, если вместо повышения температуры ($T_2 > T_1$) для той же реакции рассмотреть вариант понижения температуры ($T_2 < T_1$)?
- 5.25. Используя уравнение $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ для качественной оценки направления самопроизвольного протекания химической реакции, принято выделять и сопоставлять роль «энтальпийного фактора» (ΔH) и «энтропийного фактора» ($-T\Delta S$). Покажите, как учет этих факторов позволяет предсказать направление реакции при разных температурах: низких и достаточно высоких. Приведите другие, по сравнению с табл. 5.3, примеры реакций, которые изменяют свое направление с повышением T . Возможны ли в принципе реакции, которые протекают только в одном направлении независимо от температуры?
- 5.26. В разделе 5.8 показано, что методика вычисления величины ΔG° для химических реакций, протекающих в водных растворах, имеет некоторые особенности по сравнению с методикой расчета ΔG° для реакций в других системах. В чем состоят эти особенности? Что выражает интегральная энтальпия растворения веществ? Как определяют функции состояния отдельных видов ионов в водных растворах? В чем заключается важная роль стандартной энтальпии образования иона $H^+_{(aq)}$ при определении стандартных энтальпий образования других ионов? Каким образом по аналогичной методике определяют стандартные энтропии ионов? Согласно третьему закону термодинамики энтропия веществ может иметь только положительные значения. Однако в справочных таблицах встречаются отрицательные значения стандартных энтропий для некоторых ионов в водных растворах. Как можно объяснить это кажущееся несоблюдение закона?
- 5.27. Как можно использовать справочные значения ΔH_f° , S° , ΔG_f° для оценки устойчивости веществ? Могут ли существовать при стандартных условиях химические соединения, для которых энергия Гиббса является величиной положительной ($\Delta G_f^\circ > 0$). Как можно оценить относительную устойчивость веществ одного класса, различающихся молекулярными формулами (или формульными единицами)?
- 5.28. Какие виды топлива удобны для тех или иных применений? Каковы недостатки угля как топлива и какие известны пути расширения областей его применения? Все чаще говорят о возможности проявления «энергетического голода» на Земле в будущем в связи с истощением невозобновляемых видов топлива. Какие перспективы решения этой проблемы существуют на нашей планете? Предложите пути экономии ископаемых видов топлива. Назовите перспективные технологии производства энергии. А может быть заслуживают внимания эвристические про-

екты улавливания энергии в космосе и передачи ее на Землю или реализация принципиально новых методов получения энергии на основе взаимодействия полей или элементарных частиц?

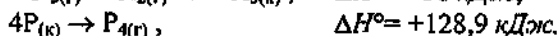
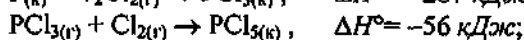
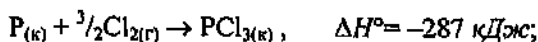
Задачи для самостоятельного решения к главе 5

- 5.29. Происходит расширение газа под поршнем и совершается работа расширения против внешнего давления, которую можно выразить уравнением $w = -p \cdot \Delta V$, где знак «минус» означает, что энергия системы в ходе этого процесса понижается. Состояние системы до совершения работы задано параметрами P_1, V_1 , а после совершения работы – параметрами P_2, V_2 . Докажите, что работа, совершаемая системой, будет разной в следующих гипотетических процессах: а) расширение газа при P_1 и последующее понижение давления до P_2 ; б) понижение давления газа от P_1 до P_2 и последующее расширение газа. В каком из вариантов процесса расширения газа величина работы будет больше? Для наглядности оба варианта процесса можно изобразить в виде диаграмм.
- 5.30. В табл. 5.2 приведено значение удельной теплоемкости $H_2O_{(ж)}$: $C = 4,18 \text{ Дж/(г} \cdot ^\circ\text{C)}$. Вычислите молярную теплоемкость воды.
- 5.31. В табл. 5.1 приведены значения C_V и C_P для газов, молекулы которых имеют разные состав и строение. Вычислите разность $C_P - C_V$ для каждого включенного в таблицу газа. Насколько эта разность постоянна по величине и можно ли ее приравнять к какой-либо известной константе?
- 5.32. Вычислите величину теплоты, которая необходима для нагревания $10,0 \text{ г } NH_{3(g)}$ с 20 до 35°C при постоянном давлении.
- 5.33. $O_{2(g)}$ в количестве $50,0 \text{ г}$ нагрет от 25 до 100°C . Вычислите значения ΔH , ΔU и w для процессов при следующих условиях: а) при постоянном объеме; б) при постоянном давлении. Сделайте вывод о том, какие из рассмотренных функций зависят от условий (пути) прохождения процесса, а какие – не зависят.
- 5.34. При постоянных $T = 298 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$ проведена реакция $4Na_{(к)} + O_{2(g)} \rightarrow 2Na_2O_{(к)}$, $\Delta H = -832 \text{ кДж}$. Вычислите значения ΔU и w для этой реакции.
- 5.35. Теплоту растворения $NaOH$ в воде, $\Delta H_{\text{раств}}[NaOH]$, определили калориметрическим методом. В калориметр поместили $200 \text{ г } H_2O$. В ней растворили $8,60 \text{ г } NaOH$, и температура в калориметре поднялась с $20,0$ до $32,1^\circ\text{C}$. Теплоемкость раствора $NaOH$ составляет $3,63 \text{ Дж/(г} \cdot ^\circ\text{C)}$. Постоянная калориметра $C_{\text{квл}} = 95,8 \text{ Дж/}^\circ\text{C}$. Используя приведенные экспериментальные и справочные данные, вычислите величину $\Delta H_{\text{раств}}[NaOH]$.
- 5.36. Приведены термодинамические уравнения химических реакций получения $HBr_{(г)}$:
- $$H_{2(g)} + Br_{2(ж)} \rightarrow 2HBr_{(г)}, \quad \Delta H^\circ = -72 \text{ кДж/моль};$$
- $$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \rightarrow HBr_{(г)}, \quad \Delta H^\circ = -21 \text{ кДж/моль};$$
- $$H_{(г)} + Br_{(ж)} \rightarrow HBr_{(г)}, \quad \Delta H^\circ = -366 \text{ кДж/моль};$$
- $$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(ж)} \rightarrow HBr_{(г)}, \quad \Delta H^\circ = -36 \text{ кДж/моль}.$$
- Какое из приведенных значений ΔH° можно принять непосредственно в качестве стандартной энтальпии образования $HBr_{(г)}$, $\Delta H_f^\circ [HBr]$? Объясните, почему другие из указанных значений не равны искомой величине.

5.37. Вычислите энтальпию реакции



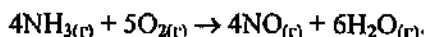
если известны энтальпии следующих реакций:



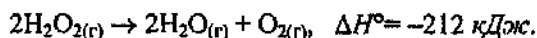
5.38. Реакцию $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$ провели при двух разных температурах:

а) 298 К, б) 398 К, и значения ΔH реакции при данных температурах установлены равными -1453 и -1352 кДж соответственно. Объясните причину существенного различия значения ΔH рассматриваемой реакции при разных температурах. Используя информацию, содержащуюся в текстах главы 5 и данной задачи, вычислите величину ΔH° для фазового перехода $CH_3OH_{(ж)} \rightarrow CH_3OH_{(r)}$.

5.39. Вычислите величину ΔH° реакции

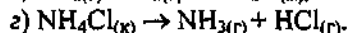
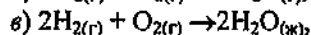
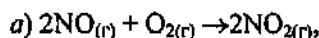


5.40. Определена энтальпия реакции



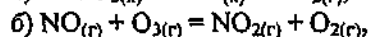
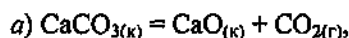
Вычислите стандартную энтальпию образования $H_2O_{2(r)}$.

5.41. Вычислите изменение энтропии в следующих реакциях:



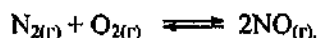
Сравните между собой полученные значения ΔS° реакций и дайте качественную оценку того, как уменьшение или увеличение общего числа молей газов в ходе реакций влияет на величину ΔS° .

5.42. Вычислите энергию Гиббса ΔG° и определите направление самопроизвольного прохождения при стандартных условиях для следующих реакций:



Для вычисления значений ΔG° реакций можно использовать непосредственно стандартные энергии Гиббса образования веществ ΔG_f° , которые приводятся в справочных таблицах. Обратите внимание на то, что значения ΔG_f° некоторых веществ равны нулю. Для каких веществ выполняется это равенство и почему?

5.43. Вычислите величину $K_{p,298}$ для реакции



Дайте оценку возможности взаимодействия азота и кислорода в воздухе при данных условиях.

- 5.44. Для реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})}$ вычислите значения ΔG° и ΔG (см. уравнение (5.20)) при 298 K и заданных парциальных давлениях газов: а) $P_{\text{NO}_2} = 6,75$, $P_{\text{NO}} = 1,56 \cdot 10^{-4}$, $P_{\text{O}_2} = 0,67 \cdot 10^{-4}$ атм; б) $P_{\text{NO}_2} = 1,62$, $P_{\text{NO}} = 1,20 \cdot 10^{-4}$, $P_{\text{O}_2} = 0,52 \cdot 10^{-4}$ атм; в) $P_{\text{NO}_2} = P_{\text{NO}} = P_{\text{O}_2} = 1$ атм (стандартные условия). Основываясь на результатах вычислений, сделайте выводы о возможности прохождения и направлении химической реакции в данной системе при заданных парциальных давлениях газов (раздельно для каждого варианта).
- 5.45. Вычислите значения ΔH° , а также значения констант равновесия K_p для реакции согласно примеру 5.44 при 25 и 125°C. Исходя из теплового эффекта этой реакции, оцените согласно принципу Ле Шателье направление сдвига ее равновесия с повышением температуры. Сопоставьте качественный вывод с результатами количественного расчета.
- 5.46. Для реакций $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ вычислите значения ΔH° и ΔS° . Принимая эти величины независимыми от температуры, дайте качественную оценку направления реакции при низких и высоких температурах. Приблизительно оцените температуру, ниже которой $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$ стабилен, а выше — разлагается самопроизвольно. Дайте такую же оценку стабильности $\text{CO}_{2(\text{г})}$.
- 5.47. Для оксидов железа — FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 — вычислите приведенные значения энергии Гиббса образования (ΔG_f°) и дайте оценку относительной термодинамической устойчивости указанных оксидов.
- 5.48. Вычислите величину константы кислотной ионизации K_k муравьиной кислоты НСООН . Ионизация протекает согласно уравнению

$$\text{НСООН}_{(\text{р})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{р})} + \text{НСОО}^-_{(\text{р})}$$
 Для расчета используйте следующие термодинамические данные:

$$\Delta H_f^\circ [\text{НСООН}_{(\text{р})}] = -410, \quad \Delta H_f^\circ [\text{H}^+_{(\text{р})}] = 0, \quad \Delta H_f^\circ [\text{НСОО}^-_{(\text{р})}] = -410 \text{ кДж};$$

$$S^\circ [\text{НСООН}_{(\text{р})}] = 164, \quad S^\circ [\text{H}^+_{(\text{р})}] = 0, \quad S^\circ [\text{НСОО}^-_{(\text{р})}] = 91,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$
- 5.49. Вычислите величину $\text{ПР}(\text{CaF}_2)$ при 25 °C. Методика расчета аналогична использованной в предыдущей задаче. Вычисленную величину сравните со справочными значениями $\text{ПР}(\text{CaF}_2)$ и дайте оценку ошибки, которая получена при использовании расчетной методики.
- 5.50. Окисление $\text{NH}_{3(\text{г})}$ в присутствии медного катализатора протекает согласно уравнению

$$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}.$$
 Оцените возможность использования $\text{NH}_{3(\text{г})}$ как топлива для получения тепловой энергии. Сравните теплоты сгорания CH_4 и NH_3 (до NO_2 и до N_2) (см. табл.5.4). Какой вид топлива из числа сопоставляемых выгоден с энергетической точки зрения? Как можно реализовать на практике каталитическое (беспламенное) окисление $\text{NH}_{3(\text{г})}$ для получения тепловой энергии?

Электронное строение атомов

6.1. Волновая природа электромагнитных излучений

Дальнейшее развитие модели атома, предложенной Резерфордом (см. раздел 2.4), разработка электронной структуры атомов, объяснение периодичности изменения свойств элементов и их соединений, раскрытие природы химической связи – всё это стало возможным благодаря пониманию волновой природы электромагнитных излучений и волновых свойств материи в целом.

Волна – это постоянно повторяющееся изменение или колебание в веществе или в физическом поле. Обычный свет также представляет собой электромагнитные волны. Он распространяется в пространстве, вызывая колебания электрического и магнитного полей, которые ориентированы под прямым углом друг к другу. Другие примеры электромагнитных волн – рентгеновские лучи, ультрафиолетовое излучение (УФ), инфракрасное излучение (ИК), радиоволны. Электромагнитные волны распространяются в пространстве со скоростью света ($2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Для описания волны введены характеристики: длина волны λ , частота ν и амплитуда.

Длина волны λ есть расстояние между двумя полностью идентичными точками волны. Например, можно взять расстояние между пиками волны (рис. 6.1). Сегмент между двумя пиками или другими идентичными точками волны составляет один цикл волны.

Электромагнитные волны различаются по длине волны. Например, длина волны рентгеновских лучей около 10^{-2} – 10^1 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), а радиоволн – от 100 мм до нескольких сотен метров.

Частота волны ν есть число циклов, которые проходит точка за определенный интервал времени (обычно 1 с). Иными словами можно сказать, что частота волны – это число длин волн, которые проходит данная волна за 1 с. Единицы частоты – герцы, Гц. Их обозначают также $1/\text{с}$ или с^{-1} . Например, 2 Гц или 2 с^{-1} ; 4 Гц или 4 с^{-1} (см. рис. 6.1).

Длина волны и частота обратно пропорциональны друг к другу, т.е. $\lambda \propto 1/\nu$, или

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (6.1)$$

где c – скорость волны, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$.

По уравнению (6.1) скорость

$$c = \lambda \cdot \nu, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (6.2)$$

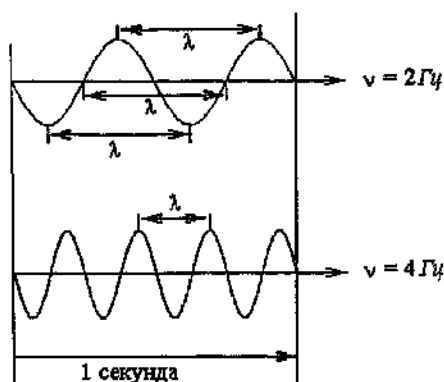


Рис. 6.1. Соотношение между длиной волны λ и частотой ν

Амплитуда волны – наибольшее отклонение точки на волне от линии, идущей вдоль оси её распространения и рассекающей волну на две равные части (см. рис.6.1).

Область частот или длин волн электромагнитного излучения называют **электромагнитным спектром**.

Электромагнитный спектр видимого света 390 – 760 нм.

Пример 6.1. Электромагнитные волны видимого света характеризуются длинами волн 540 нм (зелёный свет) и 740 нм (красный свет). Сравним эти излучения по частоте.

Решение. Для вычисления используем уравнение (6.1) в форме

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

$$\nu_{\text{зелен.св}} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{540 \text{ нм}} \cdot \frac{10^9 \text{ нм}}{1 \text{ м}} = 5,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

$$\nu_{\text{красн.св}} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{740 \text{ нм}} \cdot \frac{10^9 \text{ нм}}{1 \text{ м}} = 4,1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Вывод: зеленый свет имеет более высокую частоту, чем красный, он располагается в более коротковолновой части видимого спектра.

6.2. Квантовая теория

Классическая физика девятнадцатого столетия не смогла адекватно объяснить все наблюдаемые свойства излучений, а также взаимодействие электромагнитных излучений с веществом.

В рамках классической теории отдельно рассматривались волны и частицы. Представлялось, что энергия, испускаемая или поглощаемая атомами, должна составлять непрерывную область (сплошной спектр). Эти теоретические представления вошли в противоречие с результатами исследования, например, спектров излучений атомов. С начала двадцатого столетия возникла и стала быстро развиваться **квантовая теория излучений**, которая показала корпускулярно-волновой дуализм излучений, т.е. проявление излучениями при определённых условиях обоих свойств – волны и частицы.

В 1901 г. немецкий ученый физик Макс Планк (1885–1947), изучая спектр света, испускаемого нагретыми до высоких температур телами, пришёл к выводу, что энер-

гия атома может изменяться лишь определёнными порциями (квантами). Величина элементарной порции энергии $h\nu$ называется *квантом энергии*, и энергия в целом

$$E = nh\nu, \quad (6.3)$$

где h – постоянная, названная позднее *постоянной Планка*; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота излучения; $n = 1, 2, 3 \dots$, т.е. только целые числа, эта величина была названа *квантовым числом*.

Поэтому спектры излучений атомов не являются непрерывными, они имеют дискретный характер; говорят, что *энергия атомов квантована*.

Порции энергии $h\nu$, которые являются квантами излучения, позднее назвали *фотонами*.

Фотон – частица электромагнитной энергии, или квант электромагнитного излучения. Энергия фотона ΔE пропорциональна частоте излучения:

$$\Delta E = h\nu. \quad (6.4)$$

Пример 6.2. а) Вычислим энергию фотонов ΔE желтого света с длиной волны 590 нм; б) определим ΔE в кДж/моль.

Решение. Для расчёта используем уравнение (6.4), представив его в следующей форме:

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}.$$

$$а) \Delta E = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot \frac{3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{590 \text{ нм}} \cdot \frac{10^9 \text{ нм}}{1 \text{ м}} = 3,4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж / фотон},$$

$$б) \Delta E = 3,4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж / фотон} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ фотон / моль} \cdot \frac{1 \text{ кДж}}{1000 \text{ Дж}} = 205 \text{ кДж / моль}.$$

Эйнштейн использовал представления о фотоне для объяснения *фотоэффекта* (1905 г.). Это явление связано с выбиванием электронов с поверхности металла (или другого материала) под действием падающего на него света. Поскольку свет состоит из световых квантов, или фотонов, то энергия каждого фотона при поглощении света поверхностью металла полностью передается *фотоэлектрону*, если энергия фотона превосходит некоторую пороговую величину. Для выхода электрона из металла надо затратить определенное количество энергии E_1 (энергия ионизации металла). Избыточная энергия фотона по сравнению с E_1 превращается в кинетическую энергию фотоэлектрона $\frac{m\nu^2}{2}$, где m – масса; ν – энергия электрона.

Уравнение Эйнштейна для фотоэлектрического эффекта имеет вид

$$h\nu = E_1 + \frac{1}{2} m\nu^2. \quad (6.5)$$

Зависимость кинетической энергии фотоэлектронов $\frac{1}{2}mv^2$ от частоты света позволяет определить пороговое значение E_i (при $\frac{1}{2}mv^2 = 0$) и, следовательно, значение ν_0 , соответствующее фотоэлектрическому порогу для данного металла.

Объяснение фотоэффекта с позиций представлений о свете как потоке фотонов экспериментально подтвердило существование частиц излучения. С учетом предыдущих исследований волновых свойств излучений, экспериментально был доказан дуализм света: его нужно рассматривать одновременно с позиций волн и частиц (фотонов).

Пример 6.3. Определим кинетическую энергию фотоэлектронов, испускаемых металлическим натрием при его облучении светом с длиной волны 325 нм. Фотоэлектрический порог металлического натрия равен 650 нм.

Решение. Согласно уравнению (6.5):

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - E_i = h\nu_{\text{фотон}} - h\nu_{\text{иониз}},$$

вычислим кинетическую энергию фотоэлектронов $\frac{1}{2}mv^2$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv^2 &= h \cdot c \left(\frac{1}{\lambda_{\text{фотон}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{иониз}}} \right) = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \times \\ &\times 3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot \left(\frac{1}{325 \text{ нм}} - \frac{1}{650 \text{ нм}} \right) \cdot \frac{10^9 \text{ нм}}{1 \text{ м}} = 3,1 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}. \end{aligned}$$

6.3. Спектр атома водорода и модель атома по Бору

Основу для создания квантовой модели атома составили результаты спектроскопических исследований. Спектроскопия изучает свойства излучений, которые испускаются или поглощаются веществами. Если свет, испускаемый абсолютно черным телом (по свойствам к нему близка сажа), пропустить через стеклянную призму, то получится спектр, охватывающий весь диапазон частот, т.е. **непрерывный спектр (сплошной спектр)**. Но нагретые пары веществ или газы, через которые производят электрический разряд, дают **линейчатый спектр**. В таком спектре обнаруживаются только отдельные линии, каждой из которых соответствует волна с фиксированным значением λ , и для каждого вещества набор линий оказывается строго определенным.

Спектр атомов водорода в видимой области выглядит достаточно простым, он включает в себя только четыре линии. В 1885 г. швейцарский физик Иоганн Якоб Бальмер (1825–1898) предложил формулу, которая позволила предсказать значения λ для волн в видимой части спектра атома водорода.

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (6.6)$$

где n – целые числа: 3, 4, 5, 6; $1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ – константа Ридберга для атома водорода.

Все линии в спектре, подчиняющиеся этой формуле, объединяются в серию, которая была названа серией Бальмера. Позднее в этой серии были обнаружены дополнительные линии. Им соответствовали следующие значения n : 7, 8, 9, ..., ∞ (рис.6.2).

Как оказалось, спектр атома водорода содержит и другие серии линий, каждая из которых подчиняется формуле типа (6.6). Если формулу переписать в более общем виде:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (6.7)$$

то для конкретных серий величины n_i и n имеют следующие значения:

серия Лаймана: $n_i = 1, n = 2, 3, 4, \dots, \infty$ (ультрафиолетовая область);

серия Бальмера: $n_i = 2, n = 3, 4, 5, \dots, \infty$ (видимая – ультрафиолетовая область);

серия Пашена: $n_i = 3, n = 4, 5, 6, \dots, \infty$ (инфракрасная область).

Существуют и другие серии линий в инфракрасной области спектра, которые обсуждаются в курсе физики.

В 1913 г. датский физик Нильс Бор (1885–1962) создал квантовую модель атома водорода, которая объяснила его спектр. Он исходил из модели атома, предложенной Резерфордом, и идеи Планка о квантовании энергии атомов. В итоге Бор предложил модель атома, согласно которой электроны вращаются по орбитам вокруг ядра подобно тому, как планеты вращаются вокруг солнца. Если исходить из классической физики, то такой атом не мог быть устойчивым. Движение электронов должно замедляться. За счет притяжения электронов к ядру их траектория представляла бы спираль и они падали бы на ядро.

Бор объяснил, почему это не происходит. Согласно его постулатам:

1. Электрон не испускает энергию и не замедляет движение, если он находится на одной и той же орбите. При этом энергия электрона имеет вполне определённую величину, которую называют энергетическим уровнем. Атом содержит определённый набор энергетических уровней. Бор предложил формулу, позволяющую вычислять энергию электрона, находящегося на разных орбитах в атоме водорода:

$$E = -\frac{R_{\text{H}}}{n^2}, \quad (6.8)$$

где R_{H} – постоянная для атома H, $R_{\text{H}} = hcR = 13,6 \text{ эВ} = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$; n – главное квантовое число, $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

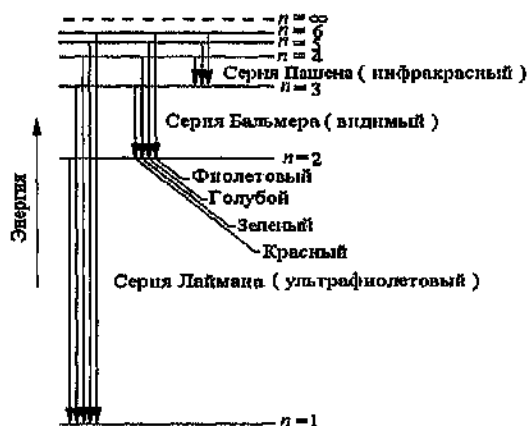


Рис.6.2. Спектр испускания атомного водорода

Отрицательный знак в уравнении (6.8) выбран на основе следующих представлений. Электрон, находящийся на бесконечном удалении от ядра ($n = \infty$), имеет нулевую энергию:

$$E = \frac{R_H}{\infty} = 0.$$

Этот уровень принят за начало отсчета. Энергии электрона на всех других уровнях в атоме приписывают отрицательный знак по отношению к нулевому уровню. Чем ближе орбита электрона к ядру, тем более отрицательное значение энергии имеет электрон. Энергетический уровень с $n = 1$ принят в качестве *основного состояния* электрона. Электрон стремится перейти в это состояние, т.к. оно является наиболее низким по отношению к ядру.

Пример 6.4. Вычислим энергию электронов в атоме водорода на энергетических уровнях с $n = 1; 2; 3$.

Решение. Используя уравнение (6.8), вычислим энергию электрона на разных энергетических уровнях с $n = 1, 2, 3$.

$$E_1 = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{1^2} = -2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж},$$

$$E_2 = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{2^2} = -5,448 \cdot 10^{-19} \text{ Дж},$$

$$E_3 = -\frac{2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{3^2} = -2,421 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Вывод: по мере увеличения значений главного квантового числа связь электрона в атоме ослабевает.

2. Когда электрон переходит с одного энергетического уровня на другой, он поглощает или испускает энергию. Если электрон переходит на орбиту, расположенную ближе к ядру, то энергия испускается, при удалении от ядра – энергия поглощается.

Формулу (6.8) можно использовать для определения энергии ΔE или частоты ν фотона, поглощенного или испускаемого электроном в атоме водорода при изменении им энергетического уровня. Если главное квантовое число исходного уровня электрона n_i , а конечного – n_k , то

$$\Delta E = -R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (6.9)$$

$$\nu = -\frac{R_H}{h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) = \frac{R_H}{h} \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (6.10)$$

Пример 6.5. Электрон в атоме водорода совершил переход между энергетическими уровнями: $n_i = 4$ и $n_k = 2$. Электрон понизил энергетический уровень, поэтому атом должен испустить фотон. Вычислим значения ν и λ испускаемого фотона.

Решение. Для вычисления ν используем уравнение (6.10). Для перехода электрона от $n = 4$ до $n = 2$

$$\nu = \left(\frac{2,179 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \right) \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 6,17 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Так как $\lambda = c / \nu$, то

$$\lambda = \left(\frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{6,17 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}} \right) = 4,86 \cdot 10^{-7} \text{ м, или } 486 \text{ нм.}$$

Получим одну из линий в серии Бальмера.

Если электрон переходит с более низкого на более высокий энергетический уровень, то он должен поглощать фотон. Получая энергию фотона, электрон возбуждается.

Таким образом, модель атома, по Бору, предусматривает существование в нем энергетических уровней и, оставаясь на любом из них, электрон при движении не испускает энергию. Энергия выделяется или поглощается атомом только в том случае, если электрон переходит с одного энергетического уровня на другой. Если электрон переходит с любых других энергетических уровней на основной уровень ($n = 1$), то в спектре получается серия Лаймана (см. рис.6.2). При переходе электрона с энергетических уровней $n > 2$ на уровень $n = 2$, получается серия Бальмера, а при переходе с уровней $n > 3$ на уровень $n = 3$ – серия Пашена. Таким образом возникают и следующие серии. Известный спектр атома водорода с помощью теории Бора был расшифрован.

Однако вскоре стали накапливаться новые факты, которые не согласовывались с простой моделью Бора. При использовании спектрометров более высокого разрешения была выявлена тонкая структура линий в спектре атома водорода. Оказалось, что каждая из них состоит из нескольких близко расположенных линий. Потребовалось уточнение модели атома. Были введены дополнительные квантовые числа, хотя они и не являлись следствием существующей теории. Ещё большие трудности возникли при интерпретации спектров атомов, более сложных, чем спектр атома водорода. Теория Бора не могла их объяснить. Необходимы были новые теоретические идеи, касающиеся свойств таких субмикроскопических частиц, как электрон.

6.4. Волновые свойства материи

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль (1892–1987) показал, что электроны и другие тела проявляют дуализм и обладают свойствами как волны, так и частицы. Математически эта гипотеза выражается в следующей форме:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu}, \quad (6.11)$$

где λ – длина волны тела; h – постоянная Планка; m – масса тела; ν – скорость тела. Произведение $m\nu$ представляет собой импульс (количество движения) тела.

Пример 6.6. Вычислим длину волны электрона, если его скорость равна $2,00 \cdot 10^6$ м/с. Масса электрона $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Решение. Для расчета используем уравнение де Бройля.

$$\lambda = h/(mv) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 2,00 \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 0,364 \cdot 10^{-9} \text{ м, или } 0,364 \text{ нм.}$$

Комментарий: постоянная Планка может быть выражена в разных единицах: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ или $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При решении данной задачи удобнее использовать вторую величину.

Результат расчета показывает, что длина волны электрона – вполне контролируемая величина, и дуализм электрона является реальностью. Но длины волн крупных тел оказались слишком малыми, и их волновыми свойствами можно пренебречь.

Волновые свойства электронов экспериментально подтверждены их дифракцией (1927 г.), которая имеет чисто волновую природу. Создание электронного микроскопа (1933 г.) явилось шагом к сознательному практическому использованию волновой природы электрона.

Далее были предложены математические уравнения, позволяющие понять природу электронов в атомах. Их предложили независимо друг от друга немецкий физик Вернер Гейзенберг (1901–1976) и австрийский физик Эрвин Шрёдингер (1887–1961). Они внесли важный вклад в создание квантовой механики.

Квантовая механика, или волновая механика, – это область физики, которая математически описывает волновые свойства субмикроскопических частиц.

Бор представлял движение электрона как вращение по орбите вокруг ядра. Для того чтобы описать такую орбиту, необходимо было знать точно позицию электрона в каждый момент времени. Квантовая механика отказалась от представлений об орбите электронов в атоме и допустила неопределённость в их позициях.

Гейзенберг (1927 г.) показал, что невозможно знать с высокой точностью одновременно позицию и импульс частицы, такой как электрон. Он сформулировал **принцип неопределённости**, который утверждает, что *произведение неопределённости в позиции и неопределённости в импульсе частицы должно быть не меньше, чем величина $h/4\pi$* . Математическая форма принципа неопределённости:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi, \quad (6.12)$$

где Δx – неопределённость координаты частицы вдоль оси x ; Δp_x – неопределённость проекции импульса p на ось x .

Аналогичные зависимости можно составить для направлений вдоль осей y и z .

Согласно принципу неопределённости можно утверждать: если точно заданы координаты электрона, то невозможно знать его импульс, и, наоборот, если точно известен импульс электрона, то нельзя точно знать его положение в атоме. Для описания электрона в атоме возможен лишь *статистический* подход. Так, не удастся предсказать, что электрон будет в данной точке в определённый момент времени, но можно установить вероятность нахождения электрона в определенной позиции в атоме.

Принцип неопределенности Гейзенберга можно представить также в несколько ином виде.

Запишем в форме приращений выражение импульса:

$$\Delta p = \Delta(mv).$$

Преобразуем это выражение с учетом свойств электрона. Поскольку масса электрона – величина постоянная, то

$$\Delta p = m \Delta v.$$

Отсюда

$$\Delta x \cdot m \cdot \Delta v \geq h/4\pi \quad \text{или} \quad \Delta x \cdot \Delta v \geq h/(4\pi \cdot m), \quad (6.13)$$

где Δv – неопределенность скорости электрона.

Пример 6.7. Определим неопределенность скорости электрона, если неопределенность в его позиции вдоль оси x составляет $2,0 \cdot 10^{-3}$ нм, что примерно в 40 раз меньше размера атома водорода.

Решение. Для расчета используем уравнение (6.13), преобразовав его:

$$\Delta v = \frac{h}{m \cdot \Delta x \cdot 4\pi}.$$

$$\Delta v = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ нм} \cdot (1 \text{ м} / 10^9 \text{ нм}) \times 4 \cdot 3,14} = 2,9 \cdot 10^7 \text{ м/с}.$$

Комментарий. Скорость электрона в атоме значительно ниже, чем скорость света. Так, электрон в атоме H ($n = 1$) имеет скорость $2,2 \cdot 10^6$ м/с (расчет по уравнению (6.11)). Следовательно, неопределенность скорости Δv может быть около 10 % и выше. Если более точно знать скорость движения электрона, т.е. снизить величину Δv , то это приведет к росту величины Δx , т.е. неопределенности координаты электрона.

Таким образом, проявление неопределенности импульса или скорости электрона в атоме не позволяет точно вычислить его орбиту. Если электрон рассматривать как волну, то атом можно представить без орбит, предусмотренных моделью Бора. С позиций квантовой механики строение атома удалось описать с помощью вероятностной функции, которая дает представление о распределении в пространстве заряда, связанного с электронами. Её математическое выражение, ставшее основой квантовой химии, предложил Эрвин Шрёдингер в 1925–1926 гг.

Уравнение Шрёдингера для одномерного пространства имеет следующий вид:

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right) \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V\psi = E\psi. \quad (6.14)$$

В этом уравнении m – масса электрона; x – координата для электрона вдоль оси x ; V – потенциальная энергия электрона; E – полная энергия электрона; ψ («пси») – **волновая функция**.

Выражение $d^2 \psi / dx^2$ представляет собой вторую производную волновой функции по координате x . Она пропорциональна кривизне волновой функции ψ . Кривизна волновой функции зависит от длины волны λ : чем меньше λ , тем больше кривизна волны, т.е. больше $d^2 \psi / dx^2$. Согласно соотношению де Бройля $\lambda = h/mv$, где $mv = p$, и, следовательно, с уменьшением λ увеличивается импульс p . В свою очередь, этой величине пропорциональна кинетическая энергия: $E_k = mv^2/2$. Следовательно, она также должна увеличиваться. Замкнув всю цепочку взаимосвязей рассмотренных физических величин, можно увидеть, что первый член в выражении (6.14) определяет кинетическую энергию электрона в атоме. Поэтому в уравнение Шрёдингера иногда вкладывают следующий смысл: сумма кинетической и потенциальной энергии электрона равна полной его энергии.

Уравнение (6.14) составлено для одномерного пространства. Если записать производные волновой функции по каждой координате и просуммировать их, то получится уравнение, которое будет представлять волновую функцию ψ в трехмерном пространстве.

Решение уравнения Шрёдингера связано с определёнными условиями. Если решение находят для свободного электрона, который присутствует, например, в электронном пучке, то волновая функция представляет собой волну де Бройля и решения существуют для любой длины волны. Но когда электрон находится в атоме, т.е. в ограниченном потенциальном поле, то решения физически возможны только для определённых энергий. Следовательно, *энергия электрона в атоме квантована*.

Точные решения уравнения Шрёдингера получены для атома водорода и водородоподобных атомов (с одним электроном). Современные вычислительные методы позволяют получать приближённые (и в то же время достаточно точные) решения и для более сложных систем. Но нас будут интересовать качественные выводы, которые позволяет сделать более понятным уравнение Шрёдингера, и, прежде всего, *смысл волновой функции*.

Во-первых, волны электронов в атоме (ограниченное потенциальное поле) не вполне обычны. Они не двигаются через среду или пространство, т.е. не зависят от времени. Поэтому состояния, описываемые такими волновыми функциями, называются *стоячими* или *стационарными*. Об их природе – чуть ниже, при обсуждении ψ^2 . А пока отметим лишь, что это не исключает зависимость потенциальной энергии электрона от времени, т.е. его движение.

Во-вторых, обсуждаемые стоячие волны являются квантованными. Это означает, что возможны стоячие волны только с определёнными значениями длин волн, а другие запрещены. Поэтому *волновая функция определяет возможные энергетические*

состояния электронов в атоме. Разрешенным значениям $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$ соответствуют возможные значения $E_1, E_2, E_3 \dots$.

Принято рассматривать раздельно *радиальную* и *угловую* составляющие волновой функции. Радиальная составляющая волновой функции электрона в основном энергетическом состоянии атома H показана на рис. 6.3. За функцией сохранено обычное обозначение ψ , но координата x заменена на r (расстояние от ядра).

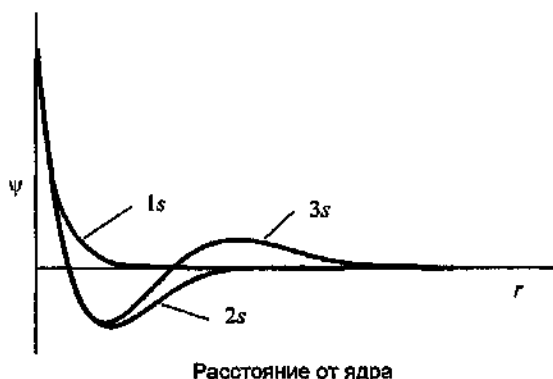


Рис.6.3. Зависимость амплитуд 1s-, 2s- и 3s- водородных орбиталей от r

более высокие значения амплитуды волновой функции проявляются именно в этой области. При удалении от ядра происходит быстрое понижение величины ψ , но в принципе она не достигает нуля на любом расстоянии от ядра, хотя и превращается в бесконечно малую величину. Отсюда следует, по крайней мере, тот вывод, что *атом не имеет определённых границ*. Волновая функция 2s-орбитали пересекает ось абс-

Величина ψ для s-орбиталей имеет наибольшее значение вблизи ядра ($r = 0$). Это означает, что наи-

цисс один раз, а функция $3s$ -орбитали – 2 раза. На графике появляются узловые точки (узлы). В узлах волновая функция изменяет знак амплитуды на противоположный.

Важный для химии смысл имеет **квадрат волновой функции** ψ^2 . Согласно принципу неопределённости Гейзенберга, задавая энергию электрона с минимальной неопределённостью, получаем позицию электрона с высокой неопределённостью. Поэтому когда задано энергетическое состояние электрона, то можно предсказать только распределение вероятностей нахождения электрона в пространстве, что и описывает величина ψ^2 .

Волновая функция ψ , как и волновые функции других типов волн, может иметь области положительной или отрицательной амплитуды, но её квадрат ψ^2 всегда является положительной величиной. Физический смысл величины ψ^2 следующий. Если дана оценка квадрата волновой функции для определённой точки пространства, то она указывает на вероятность нахождения электрона вблизи этой точки.

Часто бывает необходимо определить вероятность нахождения электрона не в той или иной точке пространства, а в некотором объёме. Допустим, нужно оценить вероятность нахождения электрона в сферическом слое (сфера с центром на ядре), имеющем радиус r и толщину dr . Такая вероятность будет пропорциональна выражению $4\pi r^2 \psi^2$. Графическое изображение соответствующей зависимости приведено на рис. 6.4. График представляет собой кривую с максимумом при $r = a_0$, что соответствует радиусу атома водорода по теории Бора (для $n = 1$). Однако смысл этой величины неодинаков по разным теориям. Согласно теории Бора a_0 – радиус орбиты электрона в атоме, и электрон находится строго на орбите. В соответствии с квантовой механикой электрон может находиться на любом расстоянии от ядра, но при $r = a_0$ проявляется наибольшая вероятность обнаружения электрона.

Постараемся понять причину различия характера графиков, выражающих зависимости ψ^2 от r и $4\pi r^2 \psi^2$ от r . Величина ψ^2 определяет вероятность нахождения электрона в точке пространства, а величина $4\pi r^2 \psi^2 dr$ – в объёме $4\pi r^2 dr$. Объём концентрических слоев, или оболочек, атома возрастает по мере увеличения r , что выражает зависимость $4\pi r^2$ от r , показанная на рис. 6.4. Поскольку при $0 < r < a_0$ объём слоёв увеличивается быстрее, чем снижается величина ψ^2 , то общая вероятность нахождения электрона в слоях (оболочках) возрастает, проходит через максимум при $r = a_0$ и лишь затем падает.

Можно выделить ту часть пространства, в которой сосредоточено, например, 90 % от общей вероятности нахождения электрона в атоме. Для рассматриваемого случая – это сфера. Такие фигуры называют **атомными орбиталями**. Они имеют важное значение для понимания свойств атомов и образования ими химических связей.

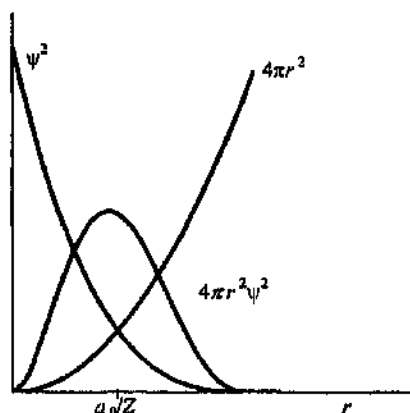


Рис. 6.4. Зависимости ψ^2 , $4\pi r^2$ и $4\pi r^2 \psi^2$ от r для водородной $1s$ -орбитали

Модель атома с позиций квантовой механики включает в себя ядро, вокруг которого располагаются области с наибольшей вероятностью нахождения электрона, т.е. орбитали. Заметим, что на одной орбитали размещается не более двух электронов. Каждая орбиталь может проникать в области, занятые другими орбиталями, но при этом они максимально сохраняют свою независимость.

Орбитали часто рассматривают по-разному: или как области наиболее вероятного присутствия электрона – *частицы*, или как области сосредоточения *электронного облака*. С учётом больших скоростей движения электронов результаты обоих подходов равноценны применительно ко многим проблемам химии. Поэтому допустимо говорить об электроны и как о частице, и как об электронном облаке, когда нужно особо подчеркнуть какие-либо его свойства.

6.5. Квантовые числа и атомные орбитали

Уравнение Шрёдингера в полной форме определяет волновую функцию электрона в трехмерном пространстве. Решение уравнения Шрёдингера позволяет получать не только радиальное распределение орбиталей, но и угловое. Для решения в общем случае необходимы три квантовых числа: n , l и m . Четвёртое квантовое число – m_s – связано с магнитным моментом электрона и называется *спином электрона*.

Главное квантовое число n определяет полную энергию электрона. Смысл его такой же, как в модели атома по Бору. Оно принимает значения 1, 2, 3 и т.д. Каждому значению n соответствует энергетический уровень. Самый низкий энергетический уровень имеет $n = 1$. Чем выше значение n , тем дальше от ядра расположен соответствующий ему энергетический уровень. В многоэлектронных атомах на одном и том же энергетическом уровне могут быть несколько электронов. Говорят, что электроны заселяют одну и ту же электронную оболочку. Иногда в зависимости от значения n электронные оболочки обозначают буквами:

n	1	2	3	4 ...
оболочка	K	L	M	N ...

Орбитальное квантовое число l определяет подуровни электронов на энергетическом уровне. Атомные орбитали разных подуровней различаются пространственной формой. Следовательно, квантовое число l определяет форму орбиталей. Более подробно об этом несколько ниже.

Значения l определяются величиной главного квантового числа, и l принимает значения от 0 до $(n - 1)$. Например, если $n = 3$, то l может иметь значения 0, 1 и 2. Отсюда следует, что число подуровней на одном энергетическом уровне определяется значением n . Так, энергетический уровень, для которого $n = 3$, имеет три подуровня.

Подуровни одного уровня имеют близкую энергию, но всё же их энергия изменяется в зависимости от величины l .

Различные подуровни принято обозначать буквами:

l	0	1	2	3	4
подуровень	s	p	d	f	g

Если $n = 1$, то $l = 0$. Следовательно, первый энергетический уровень, или первая электронная оболочка, имеет только один подуровень, а именно 1s-подуровень. Соответственно, если $n = 2$ и $l = 0, l = 1$, то второй энергетический уровень включает в себя 2s- и 2p-подуровни.

Магнитное квантовое число m_l определяет число орбиталей на подуровне. Орбитали одного и того же подуровня имеют одинаковую энергию и форму, но различаются ориентацией в пространстве.

Значения m_l и соответственно число орбиталей на подуровне определяются величиной l ; m_l может иметь все целые числа от $+l$, включая 0, до $-l$. Так, на p -подуровне ($l = 1$) возможны орбитали, для которых $m_l = +1$; 0 и -1 , или на d -подуровне ($l = 2$) возможны пять орбиталей, для которых $m_l = +2$; $+1$; 0; -1 ; -2 . Общее число орбиталей на подуровне равно $2l + 1$.

Спиновое квантовое число m_s относится к двум различным ориентациям спинов электронов, его величины $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. На каждой орбитали может быть максимум два электрона с противоположными спинами.

Название «спин» произошло от английского слова spin (кружиться). Предполагали, что электрон как волчок кружится вокруг собственной оси, что создаёт магнитный момент, направленный вдоль оси вращения. Если допустить возможность вращения таких волчков в разных направлениях вокруг оси, то возникают две противоположные ориентации магнитного момента. На самом деле спин не связан с такой моделью. Спин – это чисто квантово-механическое свойство электрона. Смысл изменился, но сам термин сохранился.

Таким образом, четыре квантовых числа позволяют определить в атоме энергетические уровни (электронные оболочки), подуровни, орбитали и максимальное число электронов, которые могут присутствовать на подуровне (с учётом числа орбиталей). Объединим эти сведения в табл. 6.1.

Т а б л и ц а 6.1. Квантовые числа, атомные орбитали и число электронов на подуровнях (для $n \leq 4$)

n	l	Обозначение орбитали	m_l	Число орбиталей	Число электронов на подуровне
1	0	1s	0	1	2
2	0	2s	0	1	2
	1	2p	-1, 0, +1	3	6
3	0	3s	0	1	2
	1	3p	-1, 0, +1	3	6
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10
4	0	4s	0	1	2
	1	4p	-1, 0, +1	3	6
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	14

Таблица позволяет вычислить максимальное число электронов на каждом уровне. Но это можно сделать также, используя формулу $2n^2$. Так, на четвёртом энергетическом уровне число электронов $2 \cdot 4^2 = 32$.

Пример 6.8. Определим виды орбиталей и число электронов, если известны значения квантовых чисел: $n = 5$, $l = 3$.

Решение. На пятом энергетическом уровне при $l = 3$ возможны орбитали 5f. Квантовое число m_l принимает значения: -3 , -2 , -1 , 0, $+1$, $+2$, $+3$. Следовательно, на подуровне семь 5f-орбиталей. Максимальное число электронов на каждой орбитали два (два электрона с противоположными спинами). Отсюда общее число электронов на 5f-подуровне равно четырнадцать.

6.6. Формы атомных орбиталей

Решения уравнения Шрёдингера для атома водорода и водородоподобных атомов (H , He^+ , Li^{2+} и Be^{3+} – все они имеют по одному e^-) получены для разных значений n , l и m_l . Совместное рассмотрение радиальных и угловых составляющих волновой функции позволило определить формы атомных орбиталей, характеризующихся разными квантовыми числами. Ниже рассмотрены более подробно некоторые особенности решений уравнения для разных орбиталей.

До сих пор мы рассматривали только основное энергетическое состояние атома H ($n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, т.е. $1s$ -орбиталь). Рассмотрим и другие состояния. Вначале сосредоточим внимание на **радиальной составляющей волновой функции** ψ_{nl} , для которой достаточны квантовые числа n и l . Зависимость ψ_{nl} от r фактически можно рассматривать как изменение амплитуды орбитали, представления о которой более привычны для химии. Соответствующие графические зависимости приведены на рис. 6.3. В более общем случае при рассмотрении таких зависимостей заменяют не только координату x на r , но и линейные координаты y и z – на угловые θ и ϕ .

Амплитуда $1s$ -орбитали спадает по экспоненте, но никогда не достигает нуля. Такой же характер проявляется у амплитуд орбиталей $2s$ и $3s$. Но их особенность в том, что график, соответствующий орбитали $2s$, пересекает нулевую линию один раз, а орбитали $3s$ – два раза. В точках пересечения образуются **радиальные узлы**. Для орбиталей $4s$, $5s$ и т.д. число радиальных узлов соответственно возрастает.

$2p$ -орбиталь не имеет радиальных узлов, но у неё есть **узел вблизи ядра** (в центре атома). Все другие орбитали, кроме s -орбиталей, также имеют узел вблизи ядра. Кроме того, у $3p$ -орбитали появляются радиальный узел, и число таких узлов возрастает у орбиталей $4p$, $5p$ и т.д. При прохождении узла знак амплитуды орбитали изменяется на противоположный.

Ранее (см. раздел 6.4) рассмотрен физический смысл квадрата волновой функции ψ^2 . Произведение $p = 4\pi r^2 \psi^2$ называют функцией радиального распределения. Оно позволяет оценить вероятность нахождения электрона в концентрическом слое с радиусом r и толщиной dr . Функции радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме водорода для $2s$ - и $2p$ -орбиталей приведены на рис. 6.5.

Каждая из этих зависимостей имеет один основной максимум, который смещается от ядра по мере роста значений n . Это означает, что максимум плотности электронного облака удаляется от ядра. Но для некоторых орбиталей, например $2s$, проявляется также малый максимум, который свидетельствует о высокой проникающей способности к ядру $2s$ -электронов.

Угловая составляющая волновой функции ψ_{lm_l} связана с квантовыми числами l и m_l . Особый интерес представляет квадрат волновой функции, т.к. $\psi^2_{lm_l}$ определяет форму атомных орбиталей и их ориентацию в пространстве. Напомним, что в качестве орбитали принимают часть пространства атома, в котором наиболее высокая (обычно 90 %) вероятность нахождения электрона.

Форма и ориентация в пространстве p -орбиталей показаны на рис.6.6, а d -орбиталей – на рис. 6.7. Фактически на схемах изображены граничные поверхности орбиталей, характеризующиеся одинаковой вероятностью нахождения электрона.

Только s -орбитали имеют форму шара и обладают сферической симметрией. Все другие типы орбиталей имеют амплитуды, которые изменяются в зависимости от угла, что приводит к более сложной их форме.

Так, p -орбитали ($l = 1$) имеют форму гантели. На каждом p -подуровне может быть три орбитали ($m_l: -1; 0; +1$). Они различаются ориентацией в пространстве. Орбитали p_z , p_x и p_y принято располагать вдоль осей z , x и y , перпендикулярных друг другу. Все направления эквивалентны, и орбитали p_z , p_x и p_y (при одном значении n) имеют одинаковую энергию. Но это справедливо только в том случае, если атом не находится в магнитном поле. В магнитном поле энергия p -орбиталей становится несколько разной и в спектре атома появляется расщепление линий (эффект Зеемана).

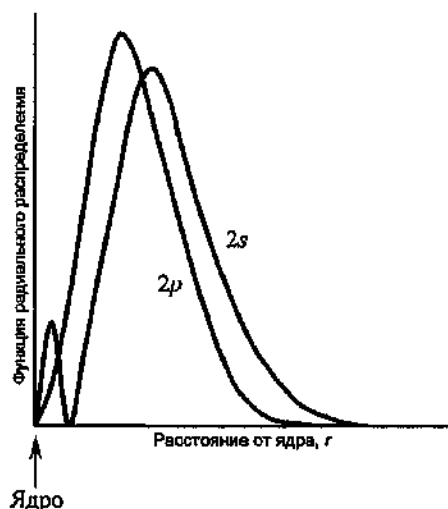


Рис. 6.5. Функции радиального распределения водородных $2s$ - и $2p$ -орбиталей

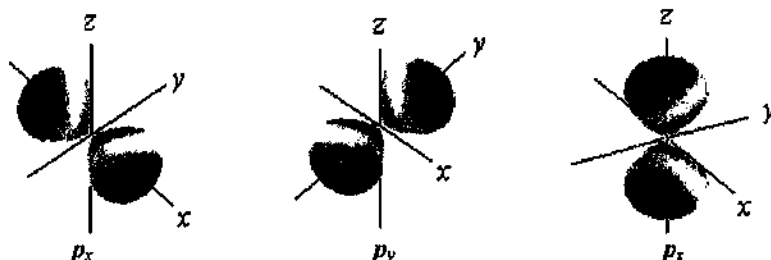


Рис.6.6. Конфигурация атомных p -орбиталей и их ориентация в пространстве

Форма d -орбиталей значительно сложнее формы p -орбиталей. Четыре d -орбитали одинаковы по форме и похожи на пары расположенных под прямым углом гантелей. Они различаются лишь ориентацией в пространстве. Три из них принято располагать между координатными осями в трех плоскостях: xz , yz и xy . Их обозначают соответственно d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} . Четвёртую орбиталь также располагают в плоскости xy , но направляют вдоль координатных осей x и y . Её обозначают $d_{x^2-y^2}$. Пятая орбиталь отличается по форме от остальных. Она представляет собой гантель, ориентированную вдоль оси z . Но между сторонами гантели в плоскости xy имеется кольцевая область («бублик») с повышенной вероятностью нахождения электрона. Эту орбиталь

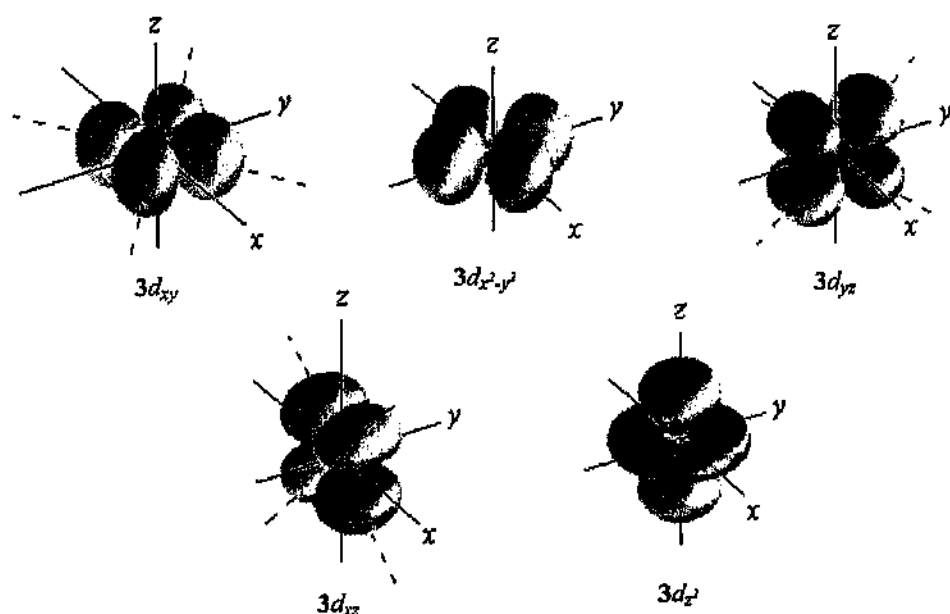


Рис. 6.7. Конфигурация атомных d -орбиталей и их ориентация в пространстве

обозначают d_z^2 . В магнитном поле все пять d -орбиталей могут различаться по энергии. Ранее сообщалось об узле в центре атома для радиальной составляющей волновой функции $2p$ -орбитали (и других орбиталей с $l \neq 0$). Объемный характер орбиталей приводит к тому, что узлы превращаются в *узловые плоскости*.

6.7. Электронная конфигурация атомов. Принцип Паули

Обозначение того, как электроны распределяются по энергетическим уровням (электронным оболочкам), подуровням и орбиталям, называется *электронной конфигурацией атома*.

Электронную конфигурацию атома составляют следующим образом: записывают главное квантовое число цифрой, затем – букву, соответствующую квантовому числу l , и далее указывают в виде надстрочного индекса справа число электронов на подуровне.

Так, для атома Н электронная конфигурация имеет вид $1s^1$, для атома He – $1s^2$.

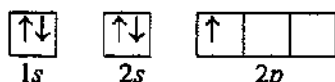
Если хотят показать число электронов не только на подуровне, но и на орбиталях, то представляют *орбитальную диаграмму*. Орбитали на диаграмме обычно изображают в форме прямоугольников. Возможно изображение также в форме кружочков или коротких жирных линий. Мы остановимся пока на форме прямоугольников. Электроны изображают в виде стрелок:



Две стрелки в одном квадрате указывают, что на орбитали присутствуют два электрона с противоположными спинами.

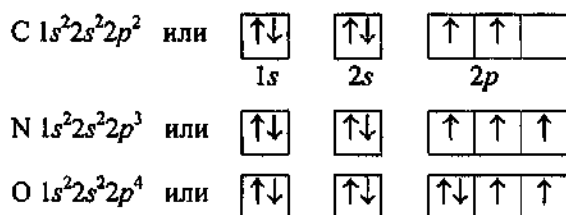
Каждая группа орбиталей одного подуровня сохраняет обозначение подуровней.

Например, электронная конфигурация атома В имеет вид $1s^2 2s^2 2p^1$, ей соответствует следующая орбитальная диаграмма:



Возникает вопрос, на какую орбиталь поступит следующий электрон? Он может заполнить как второй электрон первую орбиталь $2p$ -подуровня или оказаться на второй орбитали этого же подуровня, которая в атоме В оставалась свободной от электронов. Для решения этого вопроса нужно руководствоваться **правилом Гунда**, согласно которому наиболее устойчивой конфигурацией среди нескольких возможных для орбиталей с одинаковой энергией является та, которая содержит наибольшее число неспаренных электронов. Следовательно, электроны стремятся занять большее число орбиталей.

Примеры:



Ознакомимся с правилами, согласно которым составляют электронные конфигурации более сложных атомов.

Принцип запрета Паули утверждает, что в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами.

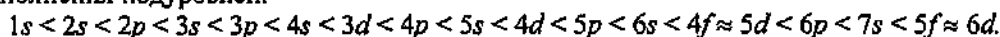
Пример:



Если для одного электрона $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ и $m_s = +\frac{1}{2}$, то для другого электрона $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ и $m_s = -\frac{1}{2}$. Различие квантовых чисел этих электронов существует: различны спины электронов. Принято говорить, что на орбитали могут присутствовать максимально два электрона с противоположными спинами. Это правило распространяется и на все другие электронные конфигурации.

Принцип минимума энергии показывает, что электроны в первую очередь заполняют подуровни с наиболее низкой энергией и далее — подуровни по мере роста их энергии.

В некотором приближении можно составить следующую последовательность заполнения подуровней:

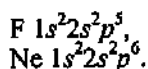


Относительная энергия подуровней зависит от их взаимного влияния. Так, для всех элементов с $Z \geq 21$ энергия $3d$ -подуровня становится меньше, чем энергия $4s$ -подуровня. Это отражается на порядке заполнения электронами подуровней.

Сохраняются неопределенности по энергии: $4f \approx 5d$ и $5f \approx 6d$. Было установлено, что у одних элементов ниже по энергии $4f$ -подуровень, а у других – $5d$ -подуровень. То же самое наблюдается для подуровней $5f$ и $6d$.

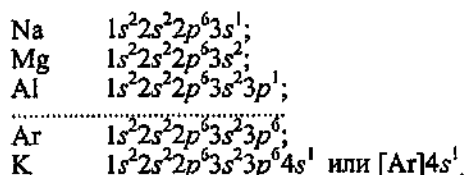
По крайней мере вплоть до $4s$ -подуровня, заполнение уровней и подуровней в атомах элементов происходит по мере роста значений квантовых чисел.

Примеры:

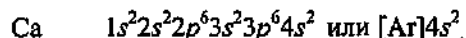


Заметим, что электронная конфигурация $s^2 p^6$ является очень устойчивой. Она присуща нейтральным атомам благородных газов.

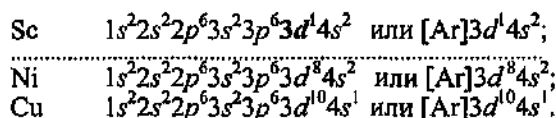
Продолжим примеры:



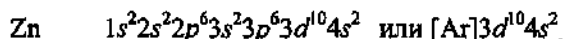
Электронная конфигурация Ar сохраняется без изменения как составляющая часть (сердцевина) в электронной конфигурации последующих элементов, поэтому допустима сокращённая форма записи:



Далее последовательность заполнения подуровней изменяется в соответствии с порядком изменения энергии: $4s < 3d < 4p$. Скандий Sc – первый элемент, в атоме которого появляется электрон на $3d$ -подуровне. Напомним, что этот подуровень в атомах предыдущих элементов оставался свободным.



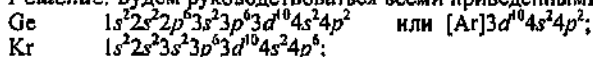
В атоме Cu энергия $3d$ -подуровня ниже, чем $4s$ -подуровня, и происходит полное заполнение $3d$ -подуровня за счет электрона с последнего уровня, где остается $4s^1$ электрон. Поэтому в атоме Zn «восстанавливается» конфигурация $4s^2$:



Заметим, что конфигурации $(n-1)d^{10}ns^1$ реализуются также у Ag и Au, в то время как Cd и Hg восстанавливают конфигурацию ns^2 .

Пример 6.9. Составим электронные конфигурации атомов элементов: Ge ($Z = 32$), Kr ($Z = 36$), Tc ($Z = 43$), Ag ($Z = 47$), La ($Z = 57$).

Решение. Будем руководствоваться всеми приведёнными выше правилами.



Tc	$1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ или $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$;
Ag	$1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ или $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$;
La	$1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ или $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$.

После La ($Z = 57$) идет группа из 14 элементов, названных лантаноидами. В электронных конфигурациях их атомов электроны заполняют $4f$ -подуровень (он оставался свободным от электронов). Однако из-за близости по энергии $4f \approx 5d$ возможны не только конфигурации $4f^m 5d^1 6s^2$, где m – порядковый номер элемента в ряду лантаноидов, но и $4f^{m+1} 6s^2$. Это связано, в основном, с повышенной устойчивостью конфигураций f^7 и f^{14} , которые проявляются, например у Gd и Yb. В атоме Gd сохраняется конфигурация f^7 , но восстанавливается электрон nd^1 , а в атоме Yb «досрочно» появляется конфигурация pf^{14} . Особенности электронных конфигураций атомов указывают под символами элементов во многих формах периодических таблиц. Аналогичный порядок формирования электронных конфигураций проявляется у актиноидов – четырнадцати элементов, следующих в периодической таблице после Ac ($Z = 89$).

Пример 6.10. Составим электронные конфигурации атомов элементов: Gd ($Z = 64$), Lu ($Z = 71$), Ac ($Z = 89$), Md ($Z = 101$).

Решение. Будем руководствоваться дополнительными правилами, предусмотренными для электронных конфигураций атомов лантаноидов и актиноидов:

Gd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$;
Lu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$;
Ac	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$;
Md	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 5f^{13} 6s^2 6p^6 7s^2$.

Менделевий является двенадцатым элементом в ряду актиноидов, но в электронной конфигурации его атома имеются $5f^{13}$ электронов и отсутствует $6d^1$ электрон. Эта особенность его электронной конфигурации отмечена в периодической таблице.

После завершения серии лантаноидов или актиноидов продолжается формирование конфигурации $(n-1)d^2 \dots (n-1)d^{10}$. Затем идет формирование конфигурации $np^1 \dots np^6$. Каждый период заканчивается благородным газом, у которого конфигурация последнего электронного уровня $ns^2 np^6$.

Пример 6.11. Составим электронные конфигурации атомов элементов: Hf ($Z = 72$), Tl ($Z = 81$), Rn ($Z = 86$) и Db ($Z = 104$).

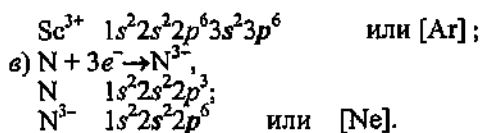
Решение. Используем обычные правила с учетом последних замечаний:

Hf	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$;
Tl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$;
Rn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$;
104Db	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 4d^1 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$.

Электронные конфигурации составляют не только для нейтральных атомов, но и для ионов. При образовании иона атом отдаёт или принимает один или несколько электронов. Изменение числа электронов в ионе по сравнению с нейтральным атомом отражается в электронной конфигурации иона.

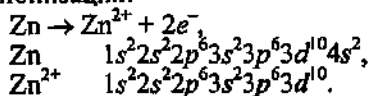
Примеры:

- а) $\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2e^-$,
 Sr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6 5s^2$ или $[\text{Kr}] 5s^2$;
 Sr^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^6$ или $[\text{Kr}]$;
 б) $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}^{3+} + 3e^-$,
 Sc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ или $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$;



Обратите внимание, что электронная конфигурация последнего уровня у ионов $s^2 p^6$, т.е. такая же, как у атомов благородных газов. Атомы элементов, отдавая или присоединяя электроны, стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию атомов благородных газов или, как её называют, *благородногазовую конфигурацию*.

Устойчивой является также электронная конфигурация $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$, её называют *псевдоблагородногазовой конфигурацией*. Например, у Zn происходит ионизация:



Электронная конфигурация иона Zn^{2+} является псевдоблагородногазовой, и она более устойчива, чем у нейтрального атома Zn.

Электроны в атоме, которые выходят за пределы благородногазовой или псевдоблагородногазовой конфигураций, называются валентными электронами. Те электроны, которые вошли в одну из устойчивых конфигураций, обычно сохраняются без изменения при химических реакциях. Химические свойства элементов определяются преимущественно валентными электронами.

Список рекомендуемой литературы

1. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб.: Химия, 1995. 624 с.
2. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. школа, 1977. 280 с.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. М.: Химия, 1987. 696 с.
4. Витинг Л.В., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1995. 221 с.

Вопросы к главе 6

- 6.1. Что выражает термин «волна»? Изобразите графически волны. Поясните с помощью графиков такие понятия, как длина волны, частота, амплитуда волны. Каково соотношение между длиной волны и частотой? Поясните термин «электромагнитный спектр». Приведите примеры электромагнитных излучений. Чем они отличаются друг от друга?
- 6.2. Как квантовая теория трактует дуализм электромагнитных (фотонных) излучений? Что представляет собой фотон? Какова роль постоянной Планка при определении энергии фотона? Какие спектры излучений и почему имеют дискретный характер?
- 6.3. Какова природа фотоэффекта? Каким образом фотоэффект подтверждает существование частиц излучения?
- 6.4. Спектр атомов водорода является линейчатым и включает в себя несколько серий линий. Какой математической зависимости подчиняются совокупности длин волн каждой серии спектра? Приведите математические формулы, позволяющие вычислять частоту и энергию фотонов, соответствующих линиям спектра.

- 6.5. Какие постулаты были положены Бором в основу модели атома? Как эта модель атома позволяет объяснить линейчатый характер спектра атомного водорода, проявление в нем серий линий? Какова взаимосвязь между значением главного квантового числа и энергией электрона? Как определяется основное состояние электрона в атоме? Подведите итог: что объяснила модель атома, предложенная Бором, в спектре атомного водорода и в чем она оказалась бессильной?
- 6.6. Сопоставьте основные положения квантовой теории электромагнитных излучений и квантовой (волновой) механики. Какую зависимость выражает уравнение де Бройля? Почему особое внимание уделяется волновым свойствам таких частиц, как электроны? Что характеризует электрон как частицу и что – как волну?
- 6.7. В чем заключается принцип неопределенности Гейзенберга? Как можно представить электрон в пространстве с учетом принципа неопределенности?
- 6.8. Уравнение Шрёдингера составляет основу квантовой химии, т.е. науки, посвященной использованию идей и методов квантовой механики для исследования химических объектов и процессов. Какую основную зависимость выражает уравнение Шрёдингера? В чем состоит различие волновых свойств свободно летящего электрона и электрона в атоме? В чем состоит особенность волн, которые характеризуют стоячее, или стационарное, состояние электрона в атоме?
- 6.9. Как можно представить в форме графической зависимости изменение амплитуды волновой функции вдоль радиуса атома? Выделите на графике положительные и отрицательные значения амплитуды. Что означают узловые точки (узлы) на графике?
- 6.10. В чем заключается важный для химии смысл квадрата волновой функции ψ^2 ? Что характеризуют радиальная и угловая составляющие волновой функции? В чем причина разного характера графиков, выражающих зависимости ψ^2 от r и $4\pi r^2\psi^2$ от r ? Почему именно вторая из этих зависимостей имеет отношение к определению формы атомных орбиталей?
- 6.11. Как представляется модель атома с позиций квантовой механики? В чем ее основные отличия от модели атома, предложенной Бором?
- 6.12. Какие и как квантовые числа служат для идентификации состояний электронов в атомах? Какие наборы квантовых чисел характеризуют определенные типы атомных орбиталей (1s, 2s, 2p и т.д.)? Как с помощью набора квантовых чисел можно определить общее максимально возможное число электронов на энергетических уровнях и подуровнях?
- 6.13. Как угловая составляющая волновой функции определяет форму и ориентацию в пространстве атомных орбиталей?
- 6.14. Что означает электронная конфигурация атома? Какие существуют правила для составления электронных конфигураций атомов? Каковы особенности составления орбитальных диаграмм? Как электроны распределяются по орбиталям в соответствии с правилом Гунда?
- 6.15. Как формулируется принцип запрета Паули? Какой порядок распределения электронов в атоме отражает этот принцип? Чем можно руководствоваться при определении последовательности заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах? Какие электронные конфигурации называются благородногазовыми, а какие – псевдоблагородногазовыми? Какие электроны в атомах относят к валентным?

Задачи для самостоятельного решения к главе 6

- 6.16. Спектр рентгеновского излучения занимает область частот от $3,0 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$ до $3,0 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Вычислите значения длин волн, граничных для спектра этого излучения.
- 6.17. Длина волны света, испускаемого нагретым CuCl (1200°C), равна $4,5 \cdot 10^2 \text{ нм}$. Вычислите частоту испускаемого света, энергию его фотонов и энергию, которую имеет 1 моль фотонов.
- 6.18. Вычислите энергию отрыва электрона от атома Na , если известно, что под действием на натрий ультрафиолетового излучения с длиной волны $39,0 \text{ нм}$ образуются фотоэлектроны, обладающие энергией $E_k = 4,28 \cdot 10^{-18} \text{ Дж/электрон}$.
- 6.19. Вычислите энергию и частоту излучения, испускаемого в результате переходов электронов в атомах водорода: а) с $n = 3$ до $n = 1$, б) с $n = 2$ до $n = 1$. К какой серии спектра относятся эти переходы электронов?
- 6.20. Оцените неопределенность координаты электрона Δx при $\Delta v = 1,00 \cdot 10^5 \text{ м/с}$ (неопределенность порядка 5 % от скорости электрона в атоме). Сопоставьте вычисленное значение Δx с размерами атомов.
- 6.21. Сколько и какие типы атомных орбиталей находятся на энергетических уровнях с главным квантовым числом $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ и 7? Значение l можно ограничить величиной 4.
- 6.22. Определите число атомных орбиталей и максимальное число электронов на них, если заданы следующие значения квантовых чисел: а) $n = 4, l = 3$; б) $n = 5, l = 2$; в) $n = 6, l = 0$.
- 6.23. Приведите схематические изображения атомных орбиталей: $s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$. Как можно назвать форму и указать ориентацию в пространстве для каждого вида перечисленных орбиталей?
 1. Функция радиального распределения вероятности нахождения электрона в пространстве атома может иметь один, два или большее число минимумов. Проанализируйте это явление на примере функций радиального распределения $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Укажите ту из них, которая обладает более высокой проникающей способностью к ядру.
 2. По известным электронным конфигурациям атомов определите соответствующие им химические элементы:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ или $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$;
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ или $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s$;
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ или $[\text{Xe}] 4f^7 5d 6s^2$.
- 6.26. Составьте электронные конфигурации атомов следующих химических элементов: $\text{Ca}, \text{Cl}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Kr}, \text{La}, \text{W}, \text{Pb}, \text{Rn}$.
- 6.27. Составьте электронные конфигурации следующих одноатомных ионов: $\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{Br}^-$. Выделите те электронные конфигурации ионов, которые можно отнести к благородногазовым или псевдоблагородногазовым. Определите для каждого из указанных ионов количество электронов, которое должен отдать или присоединить нейтральный атом при переходе его в ион, и укажите те атомные орбитали, электроны которых участвуют в этих процессах.
- 6.28. Определите валентные электроны в атомах следующих элементов: $\text{Be}, \text{Sc}, \text{V}, \text{Fe}, \text{As}, \text{Sn}, \text{I}, \text{Xe}$.

Периодичность свойств элементов и их соединений

7.1. Открытие периодического закона и периодической таблицы

К концу первой четверти девятнадцатого столетия было известно 55 химических элементов. Процесс открытия новых элементов продолжался, и возник вопрос о возможном их количестве. Отсутствовала систематика известных химических элементов. Нужно было установить какой-либо порядок среди элементов.

Первые попытки выявления взаимосвязи между элементами были сделаны немецким химиком Иоганном Вольфгангом Дёберейнером (1780–1849). В 1829 г. он обратил внимание на последовательность изменения ряда свойств у Cl, Br и I. Далее он обнаружил ещё аналогичные группы элементов: Ca, Sr, Ba и S, Se, Te. Он назвал эти группы элементов «триадами». Но ему не удалось разбить все известные элементы на триады и систематизировать элементы.

Потребовалось более трёх десятилетий, прежде чем был сделан следующий шаг на пути систематики элементов. В 1862 г. французский геолог Александр Эмиль Бегюйе де Шанкурта (1820–1886) расположил элементы в порядке возрастания их атомных весов на так называемом винтовом графике и обратил внимание на сходство элементов, расположенных на вертикальных линиях. Но идея периодичности свойств элементов им не была сформулирована, созданная графическая картина долгое время не была опубликована и поэтому не повлияла на работы в этом направлении.

В 1864 г. английский химик Джон Ньюлендс (1837–1898) также расположил элементы в порядке увеличения их атомных весов и попытался разбить их на группы по семь элементов, назвав эти группы «октавами» (по аналогии с музыкальными октавами, составленными из семи нот). Однако в такие группы попали не только близкие по свойствам, но и совершенно несхожие элементы, а некоторые позиции в октавах пришлось заполнить парами элементов. Общая система элементов не получилась, что помешало признанию идеи октав.

Честь открытия периодического закона и периодической таблицы принадлежит Дмитрию Ивановичу Менделееву (1834–1907). В 1869 г. он составил и опубликовал таблицу элементов, озаглавленную «Опыт системы элементов, основанной на их

атомном весе и химическом сходстве» *. Форма этой таблицы с небольшими изменениями сохранилась до наших дней.

Наряду с Менделеевым над составлением таблицы элементов работал немецкий химик Юлиус Лотар Мейер (1830–1895), который опубликовал свою основную работу, включающую периодическую таблицу, в 1870 г., т.е. на год позднее Менделеева. Его нередко также называют автором периодической таблицы элементов. Но с этим трудно согласиться. Значение имеет не только то, что Менделеев первый опубликовал свой завершённый вариант таблицы, но и то, что он показал, и это более важно, что таблица отражает фундаментальный закон природы. Он чётко указал на периодическую зависимость большого числа свойств элементов и их соединений от положения элементов в периодической таблице. Он настолько был убежден в правильности открытой им системы элементов, что оставил в периодической таблице места для ещё неоткрытых элементов и спрогнозировал их основные свойства, а также состав оксидов и хлоридов и некоторые свойства этих соединений. Им были предсказаны новые элементы – экабор (Sc), экаалюминий (Ga) и экасилиций (Ge), описаны некоторые их свойства. Он исправил атомные массы двенадцати элементов (см. раздел 2.5).

Последующие годы стали триумфальными для Менделеева. В 1875 г. французский химик Лекок де Буабодран (1838–1912) открыл новый элемент, который назвал галлием (Галлия – древнеримское название Франции). Менделеев показал, что галлий идентичен экаалюминию, и указал на ошибку Лекока де Буабодрана в определении атомной массы этого элемента. В 1879 г. шведский химик Ларс Фредрик Нильсон (1840–1899) открыл новый элемент и назвал его скандием (в честь Скандинавии). Сразу же было замечено, что его свойства сходны с теми, которые были предсказаны Менделеевым для экабора. И в 1886 г. немецкий химик Клеменс Александр Винклер (1838–1904) открыл элемент, свойства которого удивительно точно соответствовали тем, которые предсказал Менделеев для экасилиция. С согласия Менделеева новый элемент был назван германием (в честь Германии).

Периодическая таблица Менделеева испытала ещё одну серьёзную проверку: пришлось расширять её за счёт вновь открытых элементов. Заслуга Менделеева состоит в том, что он избежал ошибки Ньюлендса, который полагал, что таблица элементов должна быть составлена строго из октав («закон октав»). На самом деле только второй и третий периоды отвечают идее октав, а последующие включают в себя большее число элементов. Ещё при жизни Менделеева было открыто десять (из четырнадцати) редкоземельных элементов (лантаноидов). Им нашлось место в периодической таблице за счёт расширения шестого периода.

В 1894 г. шотландский химик Уильям Рамзай (1852–1916) открыл новый газ, который оказался химически инертным. Он получил название аргон (от греческого ἀργός – инертный). Временно возникла трудность с его размещением в периодической системе. Но вскоре были открыты другие благородные газы. При этом успешно был использован метод спектроскопии. Новым элементам дали названия: гелий (солнце), неон (новый), криптон (скрытый) и ксенон (чуждый). Благородные газы в периодическую систему были включены как VIIIA группа. Установление электронной структуры атомов благородных газов подтвердило, что место в таблице для них было выбрано правильно.

* Менделеев Д.И. Периодический закон. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С.9.

В середине двадцатого столетия периодическая система продолжала расширяться за счет трансурановых элементов (актиноидов), которые получили с помощью ядерных реакций. Начиная с дубния (Db, $Z = 104$), пополнение таблицы идёт за счет элементов d -блока 7-го периода. Принципиальных ограничений на число элементов в периодической системе нет, если не принимать во внимание то обстоятельство, что время жизни (период полураспада изотопов) сверхтяжелых элементов является очень коротким.

Менделеев при создании системы химических элементов сформулировал периодический закон, согласно которому свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов. В то время, когда формулировался закон, ещё не была разработана современная модель строения атомов, их электронная структура. В дальнейшем квантовая механика подтвердила место каждого элемента в периодической таблице, объяснила природу периодичности их свойств. Была уточнена формулировка периодического закона.

Периодический закон в настоящее время формулируется следующим образом: *свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов, или, что равнозначно, от их атомного номера.*

Периодический закон и периодическая таблица являются важнейшими инструментами для обобщения и прогнозирования не только в химии, но и в физике, биологии, а также в других областях науки и техники.

7.2. Информация, содержащаяся в периодической таблице

Менделеев предложил форму периодической таблицы, которую в настоящее время рассматривают как короткопериодный вариант. Она включает в себя восемь групп (вертикальные графы таблицы) и семь периодов, расположенных по горизонтали. Таким образом, каждый элемент в таблице характеризуется номерами группы и периода. Номера групп обозначают римскими цифрами, а номера периодов – арабскими. Каждая из I–VII групп состоит из двух подгрупп, включая подгруппы А и Б. Например, подгруппа VIIA включает в себя такие элементы, как F, Cl, Br, I, At, а подгруппа VIIB – Mn, Tc, Re. Группа VIII состоит из четырёх подгрупп: VIIIA, VIIIB, VIIIB1 и VIIIB2. Подгруппа VIIIA включает благородные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а подгруппы VIIIB, VIIIB1 и VIIIB2 – элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и элементы семейства платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Положение элементов в периодической таблице следующим образом согласуется с электронной структурой их атомов. В подгруппы IA и IIA включены элементы s -блока, у которых электронная конфигурация последнего уровня s^1 и s^2 соответственно, в подгруппы IIIA – VIIIA – элементы p -блока, у которых электронная конфигурация изменяется от np^1 до np^6 , в подгруппы IIB – VIIIB, B1 и B2 входят элементы d -блока. Их электронная конфигурация изменяется от $(n-1)d^1$ до $(n-1)d^{10}$. Серии лантаноидов и актиноидов, у которых электронная конфигурация изменяется преимущественно от $(n-2)f^1$ до $(n-2)f^{14}$, вынесены за пределы основной таблицы.

В таблице другой формы (длиннопериодный вариант) сохранена нумерация групп и подгрупп, принятая для короткопериодного варианта. Основная особенность

таблицы состоит в том, что непрерывность подгрупп А нарушена и между подгруппами IIA и IIIA помещены серии *d*-элементов (переходных металлов). Такая таблица более удобна для рассмотрения внутренних закономерностей отдельно у элементов *s*-, *p*- и *d*-блоков. Однако в ней имеются существенные расхождения между нумерацией и последовательностью размещения подгрупп элементов.

В 1985 г. Международный союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовал новую длиннопериодную форму периодической таблицы, в которой предусмотрена единая нумерация групп, их стало 18 (см. рис. на обложке книги). Подгрупп в таблице нет. Номер группы указывает на число *s*-, *p*- и *d*-электронов, которые дополнительно содержатся в атоме элемента по сравнению с атомом предшествующего ему благородного газа (справедливо для элементов больших периодов).

Примеры:

Co $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$ – общее число дополнительных электронов равно 9 и Co включен в группу 9.

Br $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$ – общее число дополнительных электронов равно 17 и Br включен в группу 17.

Элементы малых периодов включают в группы в зависимости от конфигурации валентных электронов. Так, F, Cl, Br, I и At имеют одинаковую электронную конфигурацию последнего электронного уровня, $s^2 p^5$ (валентные электроны). Поэтому F вместе с другими галогенами включен в одну группу 17.

В новом варианте таблицы, как и в предыдущих, *f*-элементы обеих серий (лантаноиды и актиноиды) вынесены за пределы основной таблицы.

В настоящее время термин «подгруппа» применяется всё реже. Даже при использовании традиционных форм периодической таблицы обычно называют группами все вертикальные графы, например IA группа, IB группа и т.д.

В последующих главах книги ссылки даются на разные формы периодической таблицы в зависимости от решаемой задачи.

Любая из рассмотренных форм периодической таблицы позволяет составить электронные конфигурации атомов. Принадлежность элементов к *s*-, *p*-, *d*- или *f*-блокам обычно отмечается в периодической таблице цветом или задается конфигурацией валентных электронов. Отсюда сразу же следует указание на те электроны, которые в последнюю очередь заполняют электронную оболочку атома по сравнению с атомами предшествующих в таблице элементов. Ранее уже отмечались некоторые исключения из общих правил (см. раздел 6.7). Особо следует обратить внимание на электронную конфигурацию атомов Cu, Ag, Au: $(n-1)d^{10} ns^1$, Cr, Mo: $(n-1)d^5 ns^1$, но у следующего элемента группы 6 – W: $5d^4 6s^2$. Эти исключения связаны с повышенной устойчивостью электронных конфигураций d^5 , d^{10} для *d*-элементов и f^7 , f^{14} для *f*-элементов, что стимулирует атомы формировать соответствующие электронные конфигурации даже за счет электронов других урней.

Периодическая таблица является основой для обобщения разнообразной информации о свойствах элементов, составе и свойствах их соединений, которые изменяются периодически в зависимости от положения каждого элемента в таблице. Регулярность изменения свойств связана с изменением и периодическим повторением конфигураций валентных электронов атомов. Близость свойств элементов одной и той же группы (подгруппы) обусловлена одинаковыми конфигурациями валентных электронов, т.е. совпадением их как по числу, так и типу орбиталей.

Электронная конфигурация предопределяет металлические и неметаллические свойства элементов. В химическом отношении атомы металлов проявляют способность отдавать электроны, содержащиеся сверх того числа, которое имеет атом предшествующего благородного газа. Отдавая электроны, атомы образуют положительные ионы. Атомы неметаллов более склонны присоединять электроны, при этом они стремятся приобрести электронную конфигурацию последующего благородного газа. Вместе с тем, атомы неметаллов могут и отдавать электроны. Отдача электронов приводит к повышению степени окисления элемента, а присоединение – к её понижению. Степени окисления, или окислительные числа, элементов находятся в периодической зависимости от положения элементов в таблице.

Радиусы атомов и ионов (см. раздел 7.4), энергии ионизации и сродства к электрону (см. раздел 7.5) также являются периодическими свойствами. К таковым относятся и электроотрицательность (см. раздел 7.6). Периодически изменяются многие другие свойства элементов, состав и свойства соединений.

Основные закономерности, связанные с периодической таблицей, обычно рассматривают в пределах групп или в последовательности увеличения порядковых номеров элементов в периодах. Для короткопериодной формы таблицы нередко анализируют также диагональные закономерности, охватывающие как группы, так и периоды. Например, полезно рассмотреть изменение свойств элементов по диагонали: Li, Mg, Ga. В целом каждый элемент можно сравнивать с восьмью ближайшими соседями по периодической таблице, что нередко позволяет заметить интересные аналогии.

Последующие разделы данной главы посвящены более подробному рассмотрению некоторых периодических свойств.

7.3. Металлы, неметаллы и металлоиды

Классификация химических элементов предусматривает их деление на *металлы*, *неметаллы* и *металлоиды* (полуметаллы). Положение этих элементов в периодической таблице показано на рис. 7.1

Металлы обычно представляют собой серебристо-серые твердые тела, обладающие ковкостью (можно получить тонкие пластины) и текучестью (вытягиваются в проволоку), хорошо проводят тепло и электричество. Температуры плавления и кипения металлов существенно различны. Ртуть находится в жидком состоянии при комнатной температуре, $T_{пл} = -39\text{ }^{\circ}\text{C}$. Низкие значения $T_{пл}$ у Cs ($29\text{ }^{\circ}\text{C}$) и Ga ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Очень высокие температуры плавления у Ta ($2980\text{ }^{\circ}\text{C}$), Mo ($2620\text{ }^{\circ}\text{C}$) и W ($3380\text{ }^{\circ}\text{C}$). Металлы сильно различаются по плотности: Li – самый легкий металл, плотность $\rho = 0,54\text{ г/см}^3$; W – один из самых тяжелых металлов, $\rho = 19,3\text{ г/см}^3$. К нему приближается по плотности U, $\rho = 19,1\text{ г/см}^3$. Однако самую высокую плотность имеют Pu, $\rho = 19,9\text{ г/см}^3$, и Np, $\rho = 20,5\text{ г/см}^3$. Но несмотря на очень высокую плотность, температуры плавления Pu и Np относительно низкие, $T_{пл} = 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у обоих металлов).

Металлы подразделяются на *типичные* и *переходные*. К типичным металлам относятся элементы следующих групп: IA (щелочные металлы), IIA (щелочно-земельные металлы; этот термин иногда не распространяют на Be и Mg), IIIA (Al, Ga, In, Tl), IVA (Sn, Pb) и VA (Bi). Отнесение к типичным металлам Bi представляется не-

сколько условным. Переходные металлы – это элементы групп Б. Переходные металлы объединяются в три «переходных» ряда. Принято рассматривать отдельно первый ряд переходных металлов, а далее вместе второй и третий ряды, т.к. металлы двух нижних рядов существенно отличаются по свойствам от металлов верхнего ряда.

1 IА 2 IIА 3 IIIА 4 IVА 5 VA 6 VIA 7 VIIA 8 VIIIA 9 VIIIA 10 VIIIA 11 VIIIA 12 VIIIA																	
Металл Металлоид Неметалл																	
1 H 1,008	2 He 4,003															3 B 10,81	4 C 12,01
3 Li 6,941	4 Be 9,012															5 N 14,007	6 O 15,999
5 Na 22,990	6 Mg 24,305															7 F 18,998	8 Ne 20,180
9 K 39,098	10 Ca 40,078	11 Sc 44,956	12 Ti 47,867	13 V 50,942	14 Cr 51,996	15 Mn 54,938	16 Fe 55,845	17 Co 58,933	18 Ni 58,693	19 Cu 63,546	20 Zn 65,38	21 Ga 69,723	22 Ge 72,61	23 As 74,922	24 Se 78,96	25 Br 79,904	26 Kr 83,80
27 Rb 85,468	28 Sr 87,62	29 Y 88,906	30 Zr 91,224	31 Nb 92,906	32 Mo 95,94	33 Tc 98,906	34 Ru 101,07	35 Rh 102,905	36 Pd 106,42	37 Ag 107,868	38 Cd 112,411	39 In 114,818	40 Sn 118,710	41 Sb 121,757	42 Te 127,60	43 I 126,905	44 Xe 131,29
55 Cs 132,905	56 Ba 137,327	57 La* 138,905	58 Hf 178,49	59 Ta 180,948	60 W 183,84	61 Re 186,207	62 Os 190,23	63 Ir 192,222	64 Pt 195,084	65 Au 196,967	66 Hg 200,59	67 Tl 204,384	68 Pb 207,2	69 Bi 208,980	70 Po 209	71 At 210	72 Rn 222
87 Fr 223,020	88 Ra 226,025	89 Ac** 227,028	90 (Db) 261,108	91 (Jl) 262,114	92 (Rf) 263,103	93 (Bh) 264,101	94 (Hn) 265,108	95 (Mt) 266,107	96 (Ds) 271,103	97 (Db) 272,103	98 (Sg) 273,109	99 (Bo) 274,107	100 (Og) 284,116	101 (Lr) 260,106	102 (Nh) 285,114	103 (Ta) 286,114	104 (Ts) 288,106
73 La* 138,905 74 Pr 140,908 75 Nd 144,242 76 Pm 144,913 77 Sm 150,36 78 Eu 151,964 79 Gd 157,25 80 Tb 158,925 81 Dy 162,50 82 Ho 164,930 83 Er 167,259 84 Tm 168,933 85 Yb 173,054 86 Lu 174,967 90 Th 232,038 91 Pa 231,036 92 U 238,029 93 Np 237,048 94 Pu 244,064 95 Am 243,061 96 Cm 247,070 97 Bk 247,070 98 Cf 251,080 99 Es 252,083 100 Fm 257,095 101 Md 258,106 102 No 259,108 103 Lr 262,105																	

Рис.7.1. Положение металлов, металлоидов и неметаллов в периодической системе

Все лантаноиды и актиноиды также являются металлами. Переход от шестого периода (лантаноиды) к седьмому (актиноиды) существенным образом отражается на свойствах элементов.

Неметаллы представлены веществами в твердом, жидком и газообразном состоянии. Они плохо проводят электричество (изоляторы) и не обладают высокой теплопроводностью. В отличие от металлов они слабо отражают свет, хрупки в кристаллическом состоянии. Температуры плавления и кипения, а также плотности неметаллов в среднем ниже, чем у металлов. Самую низкую температуру кипения среди веществ имеет неметалл – He, $T_{кип} = -269^\circ\text{C}$. К неметаллам относятся элементы верхнего правого края периодической таблицы, включая группы: IVA(C), VA(N,P), VIA(O, S и Se), VIIA (F, Cl, Br, I) и VIIIA (He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn).

Несмотря на то, что неметаллов относительно немного, в зависимости от номера группы они имеют специальные названия: *халькогены* (O, S и Se), *галогены* (F, Cl, Br, I), *благородные газы* (He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn).

Металлоиды, или полуметаллы, проявляют свойства, промежуточные между свойствами металлов и неметаллов. В периодической таблице их позиции располагаются как ступеньки лестницы на границе металлов и неметаллов (см. рис.7.1). В эту серию элементов включены: Si, Ge, As, Sb, Te, Po и At.

Высокая электропроводность является важным показателем, повлиявшим на выделение металлоидов в особую серию. Удельную электропроводность обычно выражают в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ означает, что если к противоположным граням куба ($1 \text{ см} \times 1 \text{ см} \times 1 \text{ см}$) приложить разность потенциалов в 1 В , то будет протекать ток 1 А .

Электропроводность металлов обычно больше $1 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Высокой электропроводностью обладают металлы: $\text{Ag} - 6,3 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\text{Cu} - 6 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\text{Al} - 4 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. У других металлов она ниже: у $\text{Fe} - 1 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; у $\text{Pb} - 5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность неметаллов в твердом состоянии остается ниже $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Так, электропроводность алмаза и кварца составляет лишь $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Металлоиды по электропроводности находятся в среднем положении, у них она равна $10^4 - 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Среди металлоидов Si и Ge — известные полупроводники. Металлоиды As и Se , как и некоторые другие элементы, используются для допирования (введение в виде дозированных примесей) полупроводниковых материалов с целью создания определенных типов полупроводников (см. раздел 8.5).

Металлы и полупроводники различаются по характеру зависимости электропроводности от температуры. Повышение температуры обычно понижает электропроводность металлов, что связано с усилением теплового колебания атомов в их кристаллической решетке, которое затрудняет свободное движение электронов. Электропроводность полупроводников возрастает с повышением температуры, т.к. при этом увеличивается концентрация носителей электрического тока. Некоторое возрастание электропроводности с повышением температуры отмечается и у изоляторов (см. раздел 8.5).

Сравнивая металлы, металлоиды и неметаллы по свойствам, следует учитывать подвижность границ между ними. Прежде всего имеется в виду способность некоторых элементов IVA, VA и VIA групп существовать в различных *аллотропических формах*, в которых их свойства, в том числе электрические, не одинаковы. Так, $\beta\text{-Sn}$ (белое олово) обладает электропроводностью как металл. Но ниже 13°C оно переходит в $\alpha\text{-Sn}$ (серое олово), которое по электропроводности относится к полупроводникам. Рассмотрим другой пример — для неметаллов. Селен имеет аллотропическую форму, которая включает в себя молекулы в виде колец Se_8 . В этой форме он проявляет свойства неметалла. Селен имеет также аллотропическую форму, образованную цепочками ковалентно связанных атомов Se . В этой форме он становится металлоидом.

Мы уже отмечали способность атомов металлов отдавать электроны и способность атомов неметаллов присоединять электроны. Атомы щелочных металлов отдают ns^1 -электроны, приобретая электронную конфигурацию $(n-1)s^2p^6$, т.е. такую же как у благородных газов. При этом образуются катионы с единственным положительным зарядом.

Пример:



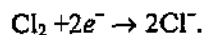
Атомы щелочно-земельных металлов способны отдавать по два электрона ns^2 . Образуются катионы с зарядом $2+$. Электронная конфигурация катионов $(n-1)s^2p^6$.

Пример:



Способность присоединять электроны проявляется у атомов галогенов. Они образуют одноатомные анионы с электронной конфигурацией благородных газов, ns^2p^6 .

Пример:



Закономерности, связанные с образованием ионов, выглядят проще у элементов *s*- и *p*-блоков. Более сложные закономерности проявляются у элементов *d*- и *f*-блоков. Одноатомные катионы могут образовывать переходные металлы, особенно металлы первого переходного ряда (см. раздел 2.10). Например, известны ионы Cu^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.

Одноатомные многозарядные катионы и, особенно, анионы являются неустойчивыми. Многие металлы и неметаллы образуют *полиатомные* ионы, когда группа связанных атомов теряет или присоединяет электроны.

Примеры: NH_4^+ , H_3O^+ , VO^{2+} , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$, SiF_6^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Среди них принято выделять группу *оксоанионов*, содержащих один или более атомов кислорода. Оксоанионы образуют как неметаллы (ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.), так и металлы в высших степенях окисления (VO_3^- , MoO_4^{2-} , MnO_4^- и др.).

Пример 7.1. Дадим названия некоторым катионам и анионам, используя правила номенклатуры неорганических веществ (см. раздел 2.10).

Катионы: N_2H_5^+ , Cu^{2+} , VO_2^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.
Анионы: NCS^- , HSO_4^- , HO_2^- , HF_2^- , S_2^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Решение.

N_2H_5^+	— катион гидразиния (I+) или катион пентагидродиазота (–II),
Cu^{2+}	— катион меди (II),
VO_2^+	— катион диоксованадия (V),
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	— катион дигидроксожелеза (III),
NCS^-	— тиоцианат-ион,
HSO_4^-	— гидросульфат-ион,
HO_2^-	— гидропероксид-ион,
HF_2^-	— гидрофторид-ион,
S_2^{2-}	— дисульфид (2–)-ион,
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	— дихромат-ион.

Вспомним, что арабской цифрой в скобках обозначают заряд иона, а римской — степень окисления элемента, после названия которого она указана.

Пример 7.2. Составим формулы ионов по названиям: катион ванадила или катион оксованадия (IV), катион фосфония, катион диртути (2+), тетраоксорутенат (VII)-ион, дигидрофосфат-ион, 24-оксогексамолибдат (VI)-ион.

Решение.

Катион ванадила или катион оксованадия (IV)	— VO^{2+} ,
катион фосфония	— PH_4^+ ,
катион диртути (2+)	— Hg_2^{2+} ,
тетраоксорутенат (VII)-ион	— RuO_4^- ,
дигидрофосфат-ион	— H_2PO_4^- ,
24-оксогексамолибдат (VI)-ион	— $\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{12-}$.

7.4. Атомные и ионные радиусы

Размер атомов и ионов обычно выражают величиной их радиусов. Но существуют сложности с их определением. Квантовая механика показала, что атомы и ионы не имеют строго определённых границ, поскольку вероятность нахождения электронов падает постепенно с увеличением расстояния от ядра. Поэтому оценка размера атомов и ионов проводится экспериментальным путем. Более того, величина радиуса атома или иона зависит от его окружения, а именно от числа соседних атомов или ионов и от того, какими силами он связан с ними.

Различают *металлические радиусы*, которые определяют как половину расстояния между ядрами соседних атомов металла в твердом состоянии. Для неметаллов определяют *ковалентные радиусы*, составляющие половину расстояния между ядрами соседних атомов одного и того же элемента в молекуле. Более сложной задачей является определение *ионных радиусов*. Нужно разделить расстояние между ядрами разных ионов, причём так, чтобы оценить величину радиуса каждого из них. Выход найден следующий: радиус иона O^{2-} приняли равным $1,40 \text{ \AA}$ ($0,140 \text{ нм}$). Эту величину взяли не произвольно, а выбрали с учетом ряда соображений. Кислород образует ионные соединения со многими химическими элементами, что позволяет оценивать радиусы ионов этих элементов, определяя расстояние между ядрами ионов в оксиде за вычетом радиуса иона кислорода. Использование полученных значений радиусов атомов и ионов предусматривает обязательную ссылку на условия их определения.

Размер атомов и ионов является важным свойством элементов. Этим свойством определяются структуры молекул и твердых веществ, а также расстояние между внешними электронами и ядром, что, в свою очередь, влияет на энергию связи электронов с ядром.

Изменение атомных и ионных радиусов элементов в зависимости от их атомного номера проявляет чётко выраженную периодичность. На рис. 7.2 показано периодическое изменение атомных радиусов элементов по мере роста величины Z .

В целом наблюдаются следующие тенденции: атомные радиусы увеличиваются у элементов сверху вниз в группах и уменьшаются у элементов s - и p -блоков слева направо в периодах. Объяснение этим тенденциям находим в электронном строении атомов. У элементов одной и той же группы валентные электроны имеют одинаковую конфигурацию, но по мере роста главного квантового числа n орбитали оказываются всё больших размеров, что приводит к увеличению размера атома. Но размер атомов в группе возрастает в меньшей мере, чем можно было ожидать. Сказывается замедленный рост *эффективного заряда ядер* атомов элементов.

Эффективный заряд ядра $Z_{\text{эф}}$ равен заряду ядра, пониженному в связи с экранирующим влиянием электронов внутренних слоёв. За счет эффекта экранирования притяжение валентных электронов к ядру ослабевает. Вместе с тем при этом противоположную роль играет *проникающая способность* к ядру валентных электронов, которая усиливает их взаимодействие с ядром. Общий результат притяжения валентных электронов к ядру зависит от относительного вклада в их взаимодействие экранирующего влияния электронов внутренних слоёв и проникающей способности валентных электронов к ядру.

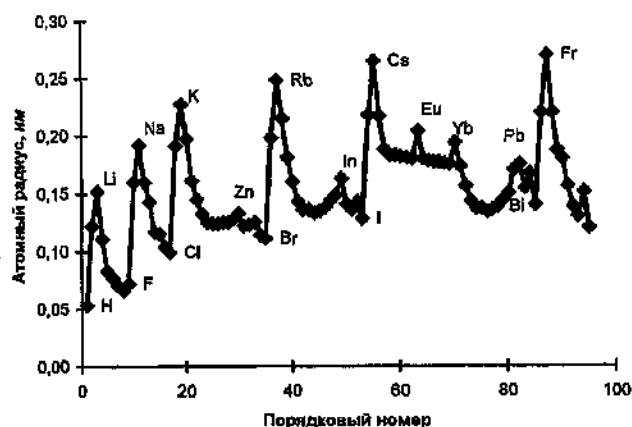


Рис.7.2. Периодичность изменения атомных радиусов химических элементов

Пример: Li, $Z = 3$, $1s^2 2s^1$. Если бы $2s$ -электрон находился полностью за пределами $1s$ -подуровня, то в атоме Li на него действовал бы эффективный заряд $+1$, т.к. заряд ядра $+3$ компенсировался бы зарядами двух электронов, составляющими в сумме -2 . Фактически действующий эффективный заряд ядра Li по отношению к $2s$ -электрону принимают равным $1,28$. Рост энергии связи $2s$ -электрона в атоме объясняется проникающей способностью $2s$ -электрона к ядру.

Проникающая способность ns -электронов к ядру выше, чем np -электронов, и ns -электроны оказываются менее экранированными по сравнению с np -электронами. Поэтому и эффективный заряд ядра по отношению к ns -электронам ($Z_{эф}, 2s$) обычно выше, чем по отношению к np -электронам ($Z_{эф}, 2p$).

В качестве примера рассмотрим элементы второго периода:

		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$Z_{эф}, 2s$		1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
$Z_{эф}, 2p$				2,42	3,14	3,83	4,45	5,0	5,76

Почти для всех элементов проявляется соотношение $Z_{эф}, 2s > Z_{эф}, 2p$.

Этот же параметр играет определяющую роль в изменении ряда свойств элементов в периодах, когда величина n остается постоянной. Общая тенденция такова, что у элементов слева направо в периодах эффективный заряд ядра возрастает. В итоге атомные орбитали сжимаются и размер атомов уменьшается. Соответственно должно происходить усиление связи валентных электронов атомов с ядром. С учетом суммарного эффекта — экранирования и проникающей способности — энергия электронов с разными значениями l и одинаковым n в многоэлектронных атомах возрастает (ослабляется связь электронов с ядром) в следующем порядке:

$$ns < np < nd < nf$$

В водородоподобном атоме (с одним электроном) подуровни одного уровня должны быть близкими по энергии. В многоэлектронных атомах их энергия становится различной за счет взаимного влияния электронов.

Подуровни d и f заполняются электронами в атомах элементов больших периодов. В шестом периоде в полном объеме представлены переходные металлы и лантаноиды. Именно в этом периоде d -элементы третьего переходного ряда (девять из десяти) располагаются после лантаноидов. На протяжении лантаноидного ряда наблюдается тенденция к уменьшению размеров атомов, которая называется *лантаноидным сжатием*. С одной стороны, накопление большого числа f -электронов на одном и том же подуровне приводит к их взаимному отталкиванию, с другой – f -электроны относительно слабо экранируются и эффективный заряд ядра по отношению к ним возрастает на протяжении серии лантаноидов. Этот фактор является доминирующим, и размер атомов уменьшается. Так, металлические радиусы атомов лантаноидов уменьшаются от 0,183 нм у Ce до 0,175 нм у Tm, и лишь у Yb радиус атома возрастает до 0,194 нм, что обусловлено взаимным отталкиванием f -электронов.

Лантаноидное сжатие отражается на размере атомов последующих элементов d -блока. Элементы первого и второго переходных рядов не испытывают влияния лантаноидного сжатия, а элементы третьего переходного ряда находятся под его влиянием. Это следующим образом сказывается на изменении радиусов атомов $r_{\text{ат}}$ переходных металлов в группах (значения металлических атомных радиусов даны в нм):

Ti	0,147	V	0,135	Cr	0,129
Zr	0,160	Nb	0,147	Mo	0,140
Hf	0,159	Na	0,147	W	0,141

Радиусы атомов увеличиваются при переходе от металлов первого переходного ряда к соответствующим им по группам металлам второго переходного ряда, что определяется ростом главного квантового числа n . Однако переход к металлам третьего переходного ряда не сопровождается увеличением атомного радиуса, что обусловлено влиянием лантаноидного сжатия. Близость размера атомов в парах металлов, например Zr – Hf, Nb – Ta и Mo – W, определяет близость их свойств.

На протяжении переходных рядов также наблюдается тенденция к уменьшению размера атомов. Так, металлические радиусы атомов элементов первого переходного ряда уменьшаются от Sc (0,164 нм) до Co и Ni (0,125 нм), т.к. увеличивается $Z_{\text{эф}}$. И лишь у последних двух элементов $r_{\text{ат}}$ несколько возрастает: Cu (0,128 нм) и Zn (0,137 нм), что связано с усилением взаимного отталкивания электронов d -подуровня. Подобные тенденции проявляются и у элементов второго и третьего переходных рядов. Сжатие атомов элементов на протяжении переходных рядов сказывается на размере атомов последующих в периодах элементов.

В качестве примера рассмотрим элементы IIIA группы.

Элементы	B	Al	Ga	In	Tl
$r_{\text{ат}}$, нм	0,083	0,143	0,122	0,163	0,170

У элементов сверху вниз в группе должна проявляться тенденция к росту $r_{\text{ат}}$ в связи с увеличением n . Но эта последовательность нарушается у Ga, что иллюстрирует влияние сжатия атомов на протяжении первого переходного ряда, и у Tl (размер атома возрастает, но слабо), который расположен в периодической таблице после ряда переходных металлов и лантаноидов. Таким образом, на протяжении подгруппы наблюдаются периодические скачки в изменении свойств элементов, это явление называют *вторичной периодичностью*.

Кратко рассмотрим тенденции изменения *ионных радиусов*. Переход атома в ионную форму сопровождается изменением его размера. Все анионы больше по размеру, чем их исходные атомы, и все катионы, наоборот, меньше соответствующих атомов. Объясняется такое изменение размера не только буквальной присоединением или отдачей электронов. Важное значение имеет электрон-электронное отталкивание. При образовании аниона этот эффект возрастает, а при образовании катиона ослабляется, что и приводит к соответствующему изменению их размера.

Изменение радиусов ионов элементов в периодической таблице полностью отражает ту картину, которая наблюдается для радиусов атомов.

7.5. Энергия ионизации и сродство к электрону

Четкую периодичность испытывают такие свойства атомов элементов, как *энергия ионизации* $E_{\text{и}}$ и *сродство к электрону* $E_{\text{в}}$.

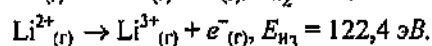
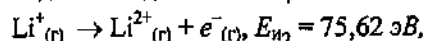
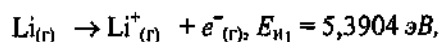
Энергия ионизации $E_{\text{и}}$ – это минимальная энергия, необходимая для удаления электрона с внешнего уровня нейтрального атома, находящегося в газообразном состоянии.

Для удаления первого электрона из нейтрального атома требуется *первая энергия ионизации* $E_{\text{и}1}$, для удаления второго электрона – *вторая энергия ионизации* $E_{\text{и}2}$, и так далее. Обычно каждый следующий электрон удаляется труднее и отмечается рост энергии ионизации в последовательности

$$E_{\text{и}1} < E_{\text{и}2} < \dots < E_{\text{и}n}, \text{ где } n - \text{число электронов в атоме.}$$

Энергию ионизации принято выражать в *электрон-вольтах* (эВ). Используя соотношение $1 \text{ эВ/моль} = 96,495 \text{ кДж/моль}$, можно выразить энергию ионизации определённого количества вещества в *кДж*.

В качестве примера рассмотрим ионизацию атома Li.



Величины $E_{\text{и}2}$ и $E_{\text{и}3}$ значительно выше, чем $E_{\text{и}1}$, т.к. второй и третий электроны удаляются с внутреннего электронного уровня атома Li. Ионизация атома Li, как и атомов других элементов, является эндотермическим процессом. Энергия всегда подводится к атому, чтобы удалить из него электрон.

Пример 7.3. Вычислим первую и вторую энергии ионизации 1 *моль* Li и выразим ее в *кДж/моль*.

Решение.

$$E_{\text{и}1} = 5,390 \text{ эВ} \cdot \frac{96,495 \text{ кДж/моль}}{1 \text{ эВ/моль}} = 520,101 \text{ кДж},$$

$$E_{\text{и}2} = 75,62 \text{ эВ} \cdot \frac{96,495 \text{ кДж/моль}}{1 \text{ эВ/моль}} = 7296,95 \text{ кДж}.$$

Периодическая зависимость первой энергии ионизации от атомных номеров элементов Z очень напоминает картину изменения атомных радиусов (рис.7.3).

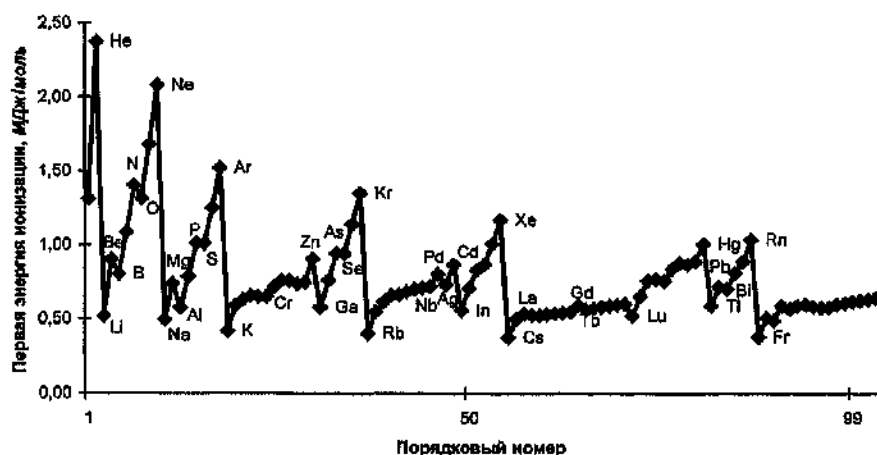


Рис.7.3. Периодичность изменения значений первой энергии ионизации атомов элементов

Общие тенденции изменения энергии ионизации следующие. У элементов сверху вниз в группах энергия ионизации понижается. Такой эффект обусловлен ростом размера атомов, что приводит к удалению электронов внешнего уровня от ядра, а также к усилению эффекта их экранирования. В периодах проявляется тенденция к росту энергии ионизации. Это обусловлено увеличением эффективного заряда ядра $Z_{\text{эф}}$ и уменьшением атомного радиуса $r_{\text{ат}}$. В итоге проявления этих тенденций наиболее низкую энергию ионизации имеют щелочные элементы (от 520,1 до 375,7 кДж/моль) и из них Cs (375,7 кДж/моль) и Fr (369,6 кДж/моль) обладают самыми низкими значениями $E_{\text{и1}}$. Следовательно, особенно легко ионизируются элементы, располагающиеся в нижней левой части периодической таблицы. Самую высокую энергию ионизации имеют галогены (от 916,7 до 1681,1 кДж/моль) и особенно благородные газы (от 1036,8 до 2372,3 кДж/моль). Наиболее трудно ионизируются из галогенов F (1681,1 кДж/моль) и из благородных газов He (2372,3 кДж/моль). Эти элементы располагаются в верхней правой части периодической таблицы.

Существуют дополнительные факторы, которые влияют на величину энергии ионизации. Они связаны с взаимным отталкиванием пар электронов, находящихся в одном и том же энергетическом состоянии, и с относительной устойчивостью конфигурации $p_x^1 p_y^1 p_z^1$. В результате на кривой, выражающей зависимость $E_{\text{и1}}$ от Z , появляются заметные минимумы. В качестве примера рассмотрим некоторые элементы второго периода.

Элементы	Li	Be	B	C	N	O	F
$E_{\text{и1}}, \text{кДж/моль}$	520	900	801	1086	1402	1314	1681

Последовательность роста энергии ионизации нарушается падением величин $E_{\text{и1}}$ у B и O. Причина отклонений связана с электронной конфигурацией их атомов:

В $1s^2 2s^2 p^1$ и О $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. У атома В p^1 -электрон оказывается «лишним» по сравнению с более устойчивой конфигурацией $1s^2 2s^2$, что ослабляет его связь с ядром. А у атома О проявляется неустойчивость пары электронов $2p_x^2$, что облегчает ионизацию. Конфигурация полузаполненного подуровня $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, которая отмечается у N, оказывается более устойчивой к ионизации. Аналогичные нарушения последовательности изменения $E_{и1}$ отмечаются и у элементов третьего периода.

Энергия ионизации возрастает у элементов в первом переходном ряду от Sc до Zn ($E_{и1}$ изменяется от 633,1 до 906,4 кДж/моль), но этот рост значительно меньше, чем в рядах s - и p -элементов. Причина – экранирующее влияние электронов внутренних уровней атомов. Электроны $3d$ -подуровня, особенно когда их накапливается много, экранируют электроны $4s$ -подуровня, что частично компенсирует эффект усиления притяжения их к ядру, связанный с ростом заряда ядра у элементов в периоде. Соответственно электроны $4s$ -подуровня участвуют в процессе ионизации в первую очередь.

Для электронов второго и третьего переходных рядов зависимости энергии ионизации от атомного номера элементов имеют более сложный характер.

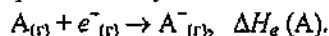
Вторая и более высокие энергии ионизации атомов элементов в значительной мере зависят от их электронной конфигурации. Например, Mg $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Энергия ионизации атома Mg имеет следующие значения: $E_{и1} = 737,7$ кДж/моль, $E_{и2} = 1450,7$ кДж/моль, $E_{и3} = 7732,6$ кДж/моль. Величины $E_{и1}$ и $E_{и2}$ имеют относительно низкие значения и отличаются друг от друга существенно меньше, чем $E_{и2}$ и $E_{и3}$. Поэтому из атома Mg легко удаляются электроны $3s^2$ и образуется ион Mg^{2+} , чему способствует, например, выделение энергии при гидратации катиона. Дальнейшая ионизация магния в условиях химических реакций не происходит.

При ионизации атома Ti, имеющего конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, также удаляются электроны $4s^2$ и образуется ион Ti^{2+} . Однако конфигурация благородного газа при этом не достигается. Значения энергии ионизации для атома Ti следующие (кДж/моль): $E_{и1} = 655,1$; $E_{и2} = 1309,9$; $E_{и3} = 2652,5$ и $E_{и4} = 4174,5$. Для титана возможно образование по крайней мере иона Ti^{3+} . Ионы M^{2+} и M^{3+} имеют V, Cr, Fe и некоторые другие переходные металлы.

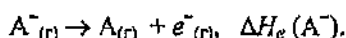
Лантаноиды образуют преимущественно ионы типа M^{3+} . Их валентные электроны $(n-1)d^1 ns^2$. Но есть исключения. Например, известны ионы Ce^{4+} и Eu^{2+} . Конфигурация атома европия включает электроны $4f^7 6s^2$. В ионизации участвуют электроны $6s^2$, а конфигурация $4f^7$ является достаточно устойчивой.

Результаты изменения электронной конфигурации атомов некоторых других элементов при ионизации не столь очевидны.

Сродство к электрону E_e – энергия, поглощаемая или выделяемая при присоединении электрона к атому в газообразном состоянии. Фактически сродство к электрону представляет собой изменение энтальпии $\Delta H_e(A)$ при присоединении электрона к атому:



Для обратной реакции

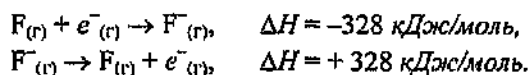


Поскольку рассматривается одна и та же реакция, но в противоположных направлениях, то

$$\Delta H_e(A) = -\Delta H_{\text{и}}(A^-).$$

Таким образом, величину сродства атома к электрону $\Delta H_e(A)$ можно определить через энергию ионизации аниона того же элемента $\Delta H_{\text{и}}(A^-)$, изменив знак этой величины на обратный.

Пример:



В справочных таблицах приводятся значения E_e , соответствующие $\Delta H_{\text{и}}$ (для реакции ионизации аниона). Таким образом, чем сильнее сродство к электрону, тем выше значение E_e . Однако энтальпию $\Delta H_e(A)$ определяют для реакции присоединения e^- к нейтральному атому. Поэтому величины E_e и ΔH_e имеют противоположные друг другу знаки.

У атома F – одно из самых высоких значений энергии сродства к электрону. Большое по абсолютной величине отрицательное значение ΔH_e указывает, что образуется очень устойчивый анион. Ион F^- обладает устойчивой электронной конфигурацией s^2p^6 и не принимает второй электрон. Но анионы, содержащие на внешней электронной оболочке менее восьми электронов, также не склонны к присоединению дополнительных электронов. Анионы с зарядом -2 не стабильны в газообразном состоянии. Поэтому сродство атомов ко второму и последующим электронам характеризуется большими значениями $+\Delta H_e$, что энергетически не выгодно.

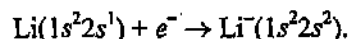
Немало типичных элементов, включая металлы и неметаллы, обладают отрицательными значениями $-\Delta H_e$, и это означает, что они способны образовывать в газовой среде анионы типа A^- . Сродство к электрону изменяется у элементов периодически в зависимости от атомного номера. Имеет значение электронная конфигурация и заряд ядра. Наблюдаемые зависимости проявляют общий характер, подобный изменению атомного радиуса и энергии ионизации, но для сродства к электрону обнаруживаются некоторые особенности.

В периодах слева направо отмечается тенденция к росту значений E_e , что отражает повышение стабильности образующихся анионов. Однако эта последовательность имеет ряд исключений, которые можно проиллюстрировать на примере элементов второго периода.

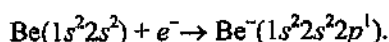
Элементы, A	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$\Delta H_e(A), \text{кДж/моль}$	-60	(+241)	-27	-122	0	-141	-328	(+28,9)

Примечание: в скобках даны расчетные значения.

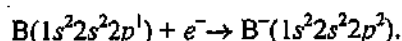
Для объяснения приведённых значений $\Delta H_e(A)$ рассмотрим изменение электронной конфигурации при переходе нейтрального атома в анион.



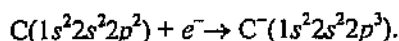
Образование более устойчивой конфигурации способствует образованию аниона Li^- .



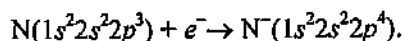
Поступление дополнительного электрона на $2p$ -подуровень делает анион неустойчивым.



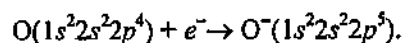
Продолжает заполняться $2p$ -подуровень, но конфигурация $2p^2$ не является слишком устойчивой.



Конфигурация $2p^3$ (симметричное заполнение электронами p -орбиталей) обладает повышенной устойчивостью, что обуславливает высокое отрицательное значение $\Delta H_e(\text{C}^-)$.

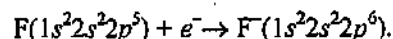


Переход к менее устойчивой конфигурации делает образование иона N^- маловероятным.



Конфигурация $2p^5$ ещё не отвечает максимальной устойчивости, но высокое отрицательное значение $\Delta H_e(\text{O}^-)$ объясняют ростом эффективного заряда ядра атома кислорода по отношению к $2p$ -электронам.

Ион O^{2-} в газовой фазе не образуется, т.к. второй дополнительный электрон отталкивается отрицательным зарядом аниона.



Образуется устойчивая конфигурация, что предопределяет высокое отрицательное значение $\Delta H_e(\text{F}^-)$.

Как и следовало ожидать, самым высоким сродством к электрону обладают халькогены (группа VIA) и галогены (группа VIIA). Благородные газы не проявляют сродства к электрону, т.к. имеют очень устойчивую конфигурацию $ns^2 np^6$.

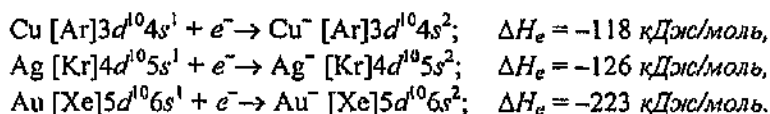
В группах сверху вниз у элементов проявляется тенденция к понижению сродства к электрону. Однако эта зависимость является относительно слабой и имеет различные исключения. Рассмотрим изменение ΔH_e в группе на примере галогенов.

Элементы, А	F	Cl	Br	I
$\Delta H_e(\text{A})$, кДж/моль	-328	-349	-325	-295

Общая тенденция изменения ΔH_e согласуется с увеличением атомного и ионного радиусов у галогенов от F к I, а также с усилением экранирования внешних электронов от ядра, что ослабляет их связь с ядром. Необычным представляется то, что сродство к электрону у F ниже, чем у Cl. Одно из объяснений этого отклонения состоит в

том, что p -орбитали имеют меньший размер у F, чем у Cl. Когда дополнительный электрон поступает на p -орбитали атома F, то он испытывает сильный эффект отталкивания других электронов этого же подуровня. Следует помнить, что дополнительный электрон поступает на орбитали атома без изменения заряда его ядра.

Некоторые переходные металлы также обладают существенным сродством к электрону. Среди них особенно выделяются металлы IB группы, что объясняется их электронным строением.



Стремление к более устойчивой конфигурации приводит к образованию в газовой фазе анионов типа A^- . Особенно высокая склонность к образованию анионов у Au. Она проявляется и в некоторых химических соединениях ионного характера. Золото образует, например, аурид цезия CsAu , в котором стабилизируется анион Au^- .

В то же время такие металлы, как Zn, Cd и Hg имеют устойчивую конфигурацию $(n-1)d^{10}ns^2$ и показывают нулевое сродство к электрону.

Параметр сродства к электрону относится к атомам элементов в газовой фазе. При переходе к твердым ионным веществам возможны изменения рассмотренных зависимостей как в количественном, так и в качественном плане. Прежде всего требует уточнения вывод о невозможности образования иона O^{2-} . Для газовой фазы он справедлив. Однако существует много ионных оксидов, которые принято считать состоящими из катионов металла M^{n+} и анионов O^{2-} . Например, представляют, что CaO состоит из ионов Ca^{2+} и O^{2-} . В ионных соединениях анионы O^{2-} стабилизируются за счет энергии притяжения между катионами и анионами. На образование иона O^{2-} затрачивается энергия ($+\Delta H_e$), которая выделяется в процессе формирования кристаллической решетки из ионов. Однако заряды ионов в ионных соединениях реально не достигают максимальных значений. Более подробно эта проблема будет рассмотрена в следующей главе.

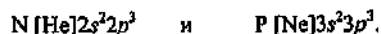
В процессе растворения ионных соединений также может выделяться энергия, компенсирующая процесс образования в растворе некоторых двухзарядных анионов, например S^{2-} ($\Delta H_e = 332 \text{ кДж/моль}$). Для формирования ионов O^{2-} требуется значительно большая энергия ($\Delta H_e = 702 \text{ кДж/моль}$), что делает маловероятным процесс образования этих ионов в водных растворах.

Образование ионов Na^+ и Cl^- протекает легко, и они существуют как в ионных кристаллах, так и в водных растворах.

Приступая к прогнозированию или объяснению наблюдаемых зависимостей, полезно помнить, что нельзя делать вывод о химических свойствах атомов или ионов, опираясь только на параметры какого-либо одного процесса, например отдачи или присоединения электронов. В твердых телах и растворах обычно протекают одновременно несколько процессов и вероятность прохождения одного из них можно оценивать только в едином цикле с другими.

Пример 7.4. Сравним значения ΔH_e для N и P, которые равны: $\Delta H_e(\text{N}) \approx 0$, $\Delta H_e(\text{P}) = -72 \text{ кДж/моль}$. Объясним причину существенного различия сродства к электрону азота и фосфора.

Решение. Электронная конфигурация атомов заданных элементов следующая:



Конфигурация $s^2 p^3$ является достаточно устойчивой, и присоединение дополнительного электрона энергетически не может привести к большому выделению энергии. Имеет значение также размер атома. Атомный радиус азота (0,092 нм) мал, и атомные орбитали занимают малый объем пространства, что усиливает отталкивание между электронами, особенно электронами одного и того же подуровня. При поступлении в атом азота дополнительно p -электрона резко усиливается взаимное отталкивание электронов. Ион $\text{N}^{-(g)}$ не стабилен.

Атомный радиус фосфора (0,128 нм) значительно больше, чем азота, и его орбитали занимают большую область пространства, электроны рассредоточены и в меньшей мере отталкиваются друг от друга. Атом Р способен принимать дополнительный электрон и образовывать ион $\text{P}^{-(g)}$, выигрыш энергии при этом выше, чем у N.

Другие элементы p -блока 2-го периода также имеют более низкие значения ΔH_e , чем соответствующие им элементы 3-го периода. Элементы второго периода нередко отличаются от элементов последующих периодов и другими свойствами. Основная причина – малый размер атомов этих элементов.

7.6. Электроотрицательность

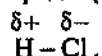
Энергия ионизации и сродство к электрону относятся к свойствам свободных атомов в газовой фазе. Электроотрицательность является характеристикой атомов как участников химической связи, т.е. объединенных в молекулы или другие соединения. *Электроотрицательность χ – это мера способности атома в молекуле оттягивать к себе электроны химической связи.*

Если молекула составлена из атомов одного и того же элемента, например H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , то связь в молекуле представляют как ковалентную неполярную. Общие электронные пары, образующие химические связи, в равной мере относятся к соединенным между собой атомам. Противоположный вариант – ионная связь. Так, полагают, что в NaCl связь осуществляется за счет передачи электрона от Na к Cl, при этом образуются ионы Na^+ и Cl^- , которые притягиваются друг к другу как противоположно заряженные частицы. Следовательно, электроны, участвующие в образовании связи, оказываются полностью смещенными к ионам Cl^- . Промежуточное положение между рассмотренными вариантами занимает полярная ковалентная связь. Она характеризуется частичным смещением электронов химической связи от одного атома к другому, т.е. вероятность нахождения электронов повышается у атомов одного вида. Если известны электроотрицательности элементов, которые образуют между собой химическую связь, то можно оценить ионную составляющую связи или её полярность.

Американский физик и химик Лайнус Полинг (1901 – 2001) предложил шкалу электроотрицательностей элементов, которая стала наиболее используемой. Он исходил из энергии химической связи между атомами (см. главу 8). Сравним энергию связи в гомоатомных молекулах H_2 (432 кДж/моль) и Cl_2 (240 кДж/моль) и гетероатомной молекуле HCl (428 кДж/моль). Последняя величина выше, чем средняя энергия связи в молекулах H_2 и Cl_2 (336 кДж/моль). Полинг представил это увеличение энергии связи в гетероатомной молекуле HCl как меру различия электроотрицательностей H и Cl. Смещение электронов химической связи к атому бо-

лее электроотрицательного элемента Cl поляризует связь, и она упрочняется за счет появления ионной составляющей.

Действительно, связь в молекуле HCl полярна и на атомах проявляются частичные заряды (δ):



За счет частичных зарядов на атомах между ними начинает действовать дополнительное притяжение, что повышает энергию связи в целом. Полярность связей проявляется и в других гетероатомных молекулах. Запишем в общем виде формулы гетероатомной молекулы – HX, где H – атом менее электроотрицательного элемента (низкое значение χ), X – атом более электроотрицательного элемента (высокое значение χ). Фактическая энергия связи H–X превышает среднюю величину связи в молекулах H–H и X–X. Обозначим это превышение через Δ . Для вычисления разности электроотрицательностей атомов в гетероатомной молекуле Полинг предложил формулу

$$\chi(X) - \chi(H) = 0,102 \sqrt{\Delta}.$$

При вычислении величины Δ используют значения энергии связи в кДж/моль.

Для получения абсолютных значений электроотрицательностей Полинг принял у самого электроотрицательного элемента F значение $\chi = 4,0$. Фтор – элемент конца второго периода. В начале периода находится Li, его $\chi = 1,0$ (рис.7.4). У большинства элементов значения χ остаются в пределах от 1,0 до 4,0. Только у Na, K, Rb, Cs и Fr электроотрицательности ниже 1,0.

Предложено ещё несколько способов оценки значений электроотрицательности элементов, кроме метода Полинга. По предложению Роберта Малликена (1896–1985) электроотрицательность атома можно определить как половину разности между его энергией ионизации и сродством к электрону:

$$\chi = \frac{E_{\text{и}} - E_{\text{е}}}{2}.$$

Наиболее электроотрицательные элементы имеют высокие значения $E_{\text{и}}$ ($+\Delta H_{\text{и}}$) и $E_{\text{е}}$ ($-\Delta H_{\text{е}}$) и для них в итоге вычисления получаются высокие значения χ . У наиболее электроположительных элементов эти величины становятся минимальными.

Противопоставление элементов, как электроотрицательных и электроположительных, основано на представлении об электроположительности как величине, обратной электроотрицательности. Понятие «электроположительность» широко не используется, но применительно к металлам часто говорят об их электроположительном характере.

Несмотря на некоторые различия абсолютных значений электроотрицательностей, определённых методами Полинга, Малликена и другими способами, их общий характер изменения у элементов в периодической таблице, в основном, совпадает. Более того, тенденция изменения электроотрицательности подобна тем, которые проявляются для энергии ионизации и сродства к электрону. У элементов слева направо в периодах электроотрицательность возрастает. Благородные газы обычно исключаются из рассмотрения. Метод Полинга не позволил оценить их электроотри-

цательности. В группах наблюдается менее выраженная тенденция к понижению электроотрицательности элементов.

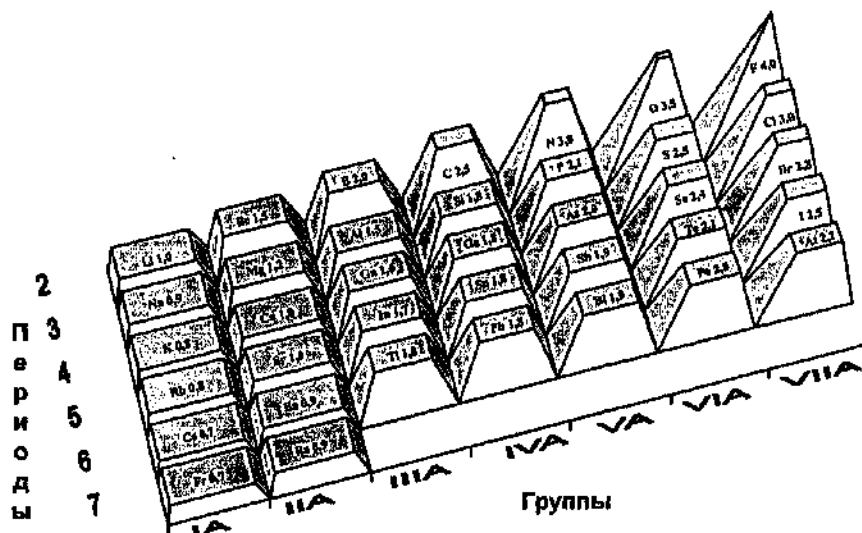


Рис.7.4. Электроотрицательности химических элементов IA – VIIA групп периодической таблицы

Самые электроотрицательные элементы сосредоточены в верхней правой части периодической таблицы. Они проявляют наибольшую способность смещать в свою сторону электроны химической связи. Наименее электроотрицательные (самые электроположительные) элементы расположены в нижней левой части периодической таблицы. Они легко отдают свои валентные электроны при образовании химической связи.

Пример 7.5. Руководствуясь положением элемента в периодической системе, расположим в последовательности возрастания электроотрицательности следующие элементы: O, I, Br, K, Fe.

Решение. Самым электроположительным среди них должен быть щелочной металл – K. Более высокое значение χ можно ожидать у переходного металла – Fe. Другие три элемента – неметаллы. Самым электроотрицательным среди них должен быть O, он занимает положение в верхней правой части периодической таблицы. Относительно него меньшие значения χ должны иметь Br и I, электроотрицательность которых должна понижаться в последовательности элементов сверху вниз в группе. В целом можно ожидать следующую последовательность элементов по мере роста их электроотрицательности: $K < Fe < I < Br < O$.

Пример 7.6. Используя значения χ элементов (см. рис. 7.4), расположим в последовательности повышения полярности связи следующие пары элементов:

H – Cl, Be – F, H – O, N – Cl.

Решение. Выпишем значения χ заданных элементов и определим разности значений электроотрицательности для каждой пары атомов.

$\chi(H) = 2,1$; $\chi(Cl) = 3,0$; $\chi(Be) = 1,5$; $\chi(O) = 3,5$; $\chi(N) = 3,0$; $\chi(F) = 4,0$.

Отсюда: $\Delta\chi(H - Cl) = 0,9$; $\Delta\chi(Be - F) = 2,5$; $\Delta\chi(H - O) = 1,4$; $\Delta\chi(N - Cl) = 0$.

Расположим пары атомов в последовательности роста полярности связи между ними:
 $N-Cl < H-Cl < H-O < Be-F$.

Состояние атомов одного и того же элемента в различных соединениях неодинаково, поскольку может изменяться степень окисления элемента и характер его окружения другими атомами. Как оказалось, электроотрицательность зависит от состояния атомов элемента в соединениях. Ниже приведены примеры, подтверждающие зависимость электроотрицательности от степени окисления атомов элемента. Значения χ приняты по шкале Полинга.

Tl(I) 1,62	Pb(II) 1,87	Fe(II) 1,83	Cu(I) 1,9
Tl(III) 2,04	Pb(IV) 2,33	Fe(III) 1,96	Cu(II) 2,0

Электроотрицательность увеличивается по мере роста степени окисления элемента, что отражает возрастание способности катионов притягивать электроны.

Разность значений χ элементов представляется хорошим показателем для предсказания полярности связей в молекулах. Однако не следует переоценивать возможности электроотрицательности при оценке полярности химических связей. Это – не единственный фактор, который определяет полярность связей. Природа химической связи более сложна, чем её можно представить, исходя из простейших моделей ковалентного и ионного взаимодействия между атомами. Особенно показателен пример молекулы CO. Разность электроотрицательностей C и O составляет 1,0, что представляется достаточно большой величиной. Но полярность молекулы CO остается низкой. Более того, отрицательный частичный заряд проявляется не на атоме O, а на более электроположительном атоме C. Причина этого – более сложное взаимодействие орбиталей атомов, что приводит к такому неожиданному распределению зарядов в молекуле (см. раздел 8.4).

Имеет значение принадлежность валентных электронов атомов к определённым типам орбиталей. Так, s -орбитали обладают высокой проникающей способностью к ядру и удерживают электроны сильнее, чем p -электроны. Если происходит гибридизация электронов, то имеет значение доля вклада s -электронов в гибридизацию. Она выше в случае sp -гибридизации и далее понижается в последовательности sp^2 -, sp^3 -гибридизации. Так, в ацетилене за счет sp -гибридизации значительно возрастает электроотрицательность углерода ($\chi = 3,29$ по Малликену), он оттягивает в свою сторону электроны химической связи C–H и усиливает кислотные свойства атома водорода. По этой причине ацетилен участвует в реакциях, характерных для кислот, например в замещении водорода на металл. Как известно, легко образуется карбид кальция CaC_2 , проявляющий солеобразный характер.

При переходе от алкинов к алкенам и алканам электроотрицательность углерода понижается (2,75 и 2,28 соответственно) и кислотные свойства атомов водорода резко ослабевают.

7.7. Степень окисления

Рассматривая степень окисления как периодическое свойство элементов, полезно ещё раз вернуться к обсуждению самого этого понятия. При окислении и при обратном процессе – восстановлении – атом элемента проходит ряд *состояний окисления*. Эти состояния характеризуются положительными или отрицательными числами, которые называются *окислительными числами* или *степенями окисления*. При определении величины степени окисления не удаётся избежать некоторой условности. Полагают, что степень окисления – это тот заряд на атоме, который он может приобрести за счет отдачи или присоединения части электронов при образовании им химической связи. Электроны химической связи относят к более электроотрицательному элементу. По числу электронов, присоединенных к атому, определяют численное значение степени окисления, которая при этом имеет отрицательный знак. Соответственно атом, теряющий электроны, приобретает положительную степень окисления.

Для оценки степени окисления используют некоторые правила. Так, *степень окисления элемента в свободном состоянии принимают равной нулю. Степень окисления одноатомного катиона (Li^+ , Na^+ и др.) и аниона (F^- , Cl^- и др.) равна его заряду.*

Степень окисления элемента в соединении вычисляют, если известны химическая формула соединения и степени окисления всех других элементов, входящих в соединение. Большинство элементов образуют оксиды. Обычно полагают, что кислород имеет степень окисления -2 (кроме O_2 и соединений $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}_2$, $\overset{+1}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}_2$, $\overset{+1}{\text{O}}\overset{-1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$). Отсюда легко вычислить степень окисления элемента в бинарных кислородсодержащих соединениях.

Примеры. Вычислим степень окисления Mn и N в следующих соединениях:

Mn_2O_7 . Через x обозначим степень окисления марганца и проведём вычисление:
 $2x + 7(-2) = 0$, $x = +7$;

NO_3^- . Через x обозначим степень окисления азота и проведём вычисление:
 $x + 3(-2) = -1$, $x = +5$.

Принимают во внимание также то, что *степень окисления водорода обычно равна $+1$* (кроме H_2 и гидридов, например $\overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}}_2$).

Более подробно обсуждение степеней окисления элементов проведено в последующем тексте данного раздела. А пока сделаем ещё одно общее замечание. Степень окисления атома элемента и число образованных им химических связей зачастую не совпадают. Так, азот в ионе NO_3^- имеет степень окисления $+5$, но образует только 4 химические связи (см. раздел 8.3). Или, железо имеет нулевую степень окисления в карбониле $\text{Fe}(\text{CO})_5$, но каждый атом Fe образует химические связи с пятью молекулами CO. Поэтому у степени окисления своя область применения. Прежде всего, это – составление химических формул соединений, если известны степени окисления всех элементов, входящих в их состав. Степени окисления являются важным показателем в окислительно-восстановительных реакциях (см. раздел 3.9). Они позволяют также проводить обобщение многих свойств элементов. Например, основные свойства переходных элементов становятся подобными, если металлы находятся в одной и той же степени окисления, например $+2$.

Рис.7.5. Степени окисления химических элементов s- и p-блоков

Степени окисления элементов s- и p-блоков показаны на рис.7.5. Значения степеней окисления подразделены на наиболее широко проявляющиеся в соединениях (на рис. 7.5 заштрихованы), на встречающиеся реже или менее устойчивые (значок «х») и, наконец, на известные только для ограниченного числа соединений или весьма неустойчивые (значок «хх»). В особых условиях возможны и совсем необычные степени окисления, но они обсуждаются в специальной литературе. А пока мы остановимся на рассмотрении наиболее важных закономерностей изменения степеней окисления элементов в периодах и группах.

Общие закономерности, определяющие устойчивость степеней окисления элементов, согласуются с закономерностями электронного строения их атомов. Наиболее устойчивыми являются электронные конфигурации ns^2np^6 (благородногазовая конфигурация) и $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ (псевдоблагородногазовая конфигурация). Атомы элементов стремятся приобрести на внешнем уровне устойчивую конфигурацию, отдавая или присоединяя электроны, что приводит к проявлению ими положительных или отрицательных степеней окисления, соответственно.

Элементы IA группы, щелочные металлы, обладают электронной конфигурацией $(n-1)s^2ns^1$ (у Li) или $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^1$. Они легко отдают ns^1 -электрон атомам более электроотрицательных элементов и приобретают степень окисления +1. Она является единственной степенью окисления щелочных металлов в соединениях, что используют при вычислении степеней окисления других элементов в этих же соединениях. Например, в пероксиде Na_2O_2 степень окисления Na равна +1 и, следовательно, у O она равна -1.

У **элементов IIA группы**, щелочно-земельных металлов, электронная конфигурация $(n-1)s^2ns^2$ (у Be) или $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2$. Отдавая ns^2 -электроны, они проявляют степень окисления +2, которая для них является единственной в соединениях. Однако возникает вопрос, почему щелочно-земельные металлы не имеют степени окисления +1, если вторая энергия ионизации выше, чем первая, т.е. $E_{и1} < E_{и2}$. Как оказалось, при переходе от иона M^+ к иону M^{2+} возрастает энергия взаимодействия их катионов с анионами в кристаллической решетке ионных кристаллов или его энергия гидратации в растворе ($-\Delta H$), причем энергия выделяется больше, чем требуется для второй стадии ионизации ($+\Delta H$). Поэтому ионы M^{2+} стабилизируются окружением в

большой мере, чем ионы M^+ , и ионизация атомов элементов IIА группы сразу идёт по двум стадиям.

Элементы IIIА группы, имеющие конфигурацию $(n-1)s^2ns^2np^1$ (у В) или $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2np^1$, способны отдать ns^2np^1 -электроны, и их степень окисления становится равной +3. У бора она является единственной степенью окисления, но у более тяжелых элементов группы появляется степень окисления +1, которая очень нестабильна у Al и наиболее устойчива у Tl. Стабилизация более низких степеней окисления у элементов по мере увеличения числа электронных оболочек их атомов проявляется также в группах IVA, VA, VIA. Причина заключается в том, что ns -электроны, обладающие повышенной проникающей способностью к ядру, в меньшей мере испытывают экранирующее действие электронов внутренних слоев, чем np -электроны. Поэтому у элементов сверху вниз в группе проявляется тенденция к усилению связи ns -электронов в атомах и ослаблению связи np -электронов. Так, у атомов Tl при ионизации относительно легко удаляется $6p^1$ -электрон, что приводит к образованию иона Tl^+ . Поскольку у элементов сохраняется общая тенденция: $E_{n1} < E_{n2} < E_{n3} \dots$, то для образования ионов M^{3+} требуется повышенная энергия, которая восполняется за счет энергии, высвобождающейся при образовании химических связей. Отсюда становится понятным, почему, например, устойчивость соединений Tl^{3+} понижается в последовательности $TlF_3 > TlCl_3 > TlBr_3 > TlI_3$. Энергия химических связей понижается в этой же последовательности. Иодид таллия (III) оказался совсем неустойчивым, но TlF_3 вполне стабилен. Неустойчивость таллия (III) может проявиться также за счет его способности окислять ионы I^- .

У **элементов IVA группы**, в соответствии с их электронной конфигурацией ns^2np^2 , можно ожидать проявление положительных степеней окисления +4 и +2. Действительно, обе эти степени окисления возможны у всех элементов IV группы, но Si(II) неустойчив. Оксид SiO образуется при высоких температурах, а при комнатной температуре сохраняется в метастабильном состоянии. Тенденции, отмеченные для элементов IIIА группы, повторяются и у элементов IVA группы. По тем же причинам у элементов сверху вниз в группе понижается устойчивость степени окисления +4 и возрастает устойчивость +2, и Pb(II) становится устойчивее Pb(IV). В водных растворах высокую стабильность проявляет ион Pb^{2+} .

Возникает также вопрос о возможности проявления у этих элементов степени окисления -4. Её можно связать со стремлением атомов элементов формировать устойчивую конфигурацию ns^2np^6 , принимая электроны. Отрицательные степени окисления реально проявляются у C и Si. В солеобразных карбидах, например Be_2C , Al_4C_3 , углерод более электроотрицательный элемент, чем Be или Al, и степень окисления C в них формально считается равной -4. Однако говорить о фактическом образовании ионов C^{4-} не стоит, такой заряд не достигается. Солеобразный характер проявляет также CaC_2 , но это соединение включает в себя, по-видимому, карбид-ион $(-C \equiv C-)^{2-}$. Be_2C и Al_4C_3 при взаимодействии с водой выделяют метан, а CaC_2 — ацетилен.

Для кремния отрицательную степень окисления можно ожидать в таких соединениях, как Mg_2Si , K_4Si_4 . Но оценка её величины неоднозначна. Например, силицид K_4Si_4 содержит $[Si_4]^{4-}$.

Элементы VA группы обладают на внешнем электронном уровне электронной конфигурацией ns^2np^3 . Следовательно, их атомы могут отдавать $5e^-$ или присоединять $3e^-$ и степени окисления могут быть в пределах от +5 до -3. Действительно, азот про-

являет все целочисленные степени окисления в этом интервале и даже дробные, например $-1/3$ в азид-ионе N_3^- . Степени окисления $+5$ и $+3$ возможны у всех элементов VA группы, что обусловлено отдачей s^2p^3 - или p^3 -электронов. Наиболее распространенными степенями окисления N являются $+5$, $+3$ и -3 . Однако степень окисления $+5$ не всегда устойчива для азота. Азотная кислота HNO_3 и её соли, например KNO_3 (при нагревании), относятся к сильным окислителям, что указывает на их нестабильность. В данном разделе специально не обсуждаются элементы в свободном состоянии, т.е. в нулевой степени окисления. Но об азоте следует сказать особо. Молекула N_2 очень устойчива, что объясняется тройной связью $N \equiv N$. Газообразный азот используют как исходное соединение для получения других азотсодержащих продуктов, включая HNO_3 , что повышает интерес к его свойствам.

Для P наиболее устойчивой степенью окисления безусловно является $+5$. При дальнейшем движении вниз по группе устойчивость степени окисления $+5$ понижается, а степени окисления $+3$, наоборот, возрастает. У Bi степень окисления $+3$ становится наиболее устойчивой, и он образует в водных растворах ион Bi^{3+} . Причины те же, что обсуждались применительно к элементам IIIA группы.

Отрицательные степени окисления особенно характерны для легких элементов группы, размер атомов которых мал. Устойчивость степени окисления -3 понижается у элементов сверху вниз в группе. Поэтому AsH_3 , SbH_3 и BiH_3 нестабильны, среди них в наибольшей мере неустойчив BiH_3 .

Электронная конфигурация *элементов VIA группы*, а именно ns^2np^4 , позволяет предсказать для них степени окисления от $+6$ до -2 . Но этому прогнозу не отвечает кислород, для которого характерна только степень окисления -2 . Причина — очень высокая электроотрицательность кислорода ($\chi = 3,5$). Единственный элемент — F — имеет более высокую электроотрицательность ($\chi = 4,0$), и только в соединениях со

фтором, таких как $\overset{+2}{O} \overset{-1}{F}_2$, $\overset{+4}{O} \overset{-1}{F}_2$, O_2PtF_6 (ион O_2^+), кислород проявляет положительные степени окисления. Другие отрицательные степени окисления кислорода связаны с пероксидами $\overset{+1}{H}_2 \overset{-1}{O}_2$ или $\overset{+1}{Na}_2 \overset{-1}{O}_2$ ($-O-O-$), супероксидами $K \overset{-1/2}{O}_2$, $Rb \overset{-1/2}{O}_2$, $Cs \overset{-1/2}{O}_2$ (ион O_2^-) и озонидами, например $K \overset{-1/3}{O}_3$ (ион O_3^-).

Для всех других элементов VIA группы возможны степени окисления $+6$, $+4$, $+2$ и -2 . Повторение степеней окисления через две единицы связано с разъединением пар электронов. Как и в предыдущих группах элементов, по мере роста атомного номера проявляется тенденция к понижению устойчивости степени окисления $+6$ и повышению устойчивости $+4$. Степень окисления $+6$ становится весьма неустойчивой у Po.

Устойчивость соединений со степенью окисления -2 понижается у элементов сверху вниз в подгруппе, и соединения H_2Te и H_2Po отличаются малой стабильностью.

У атомов *элементов VIIA группы*, обладающих на внешнем электронном уровне электронной конфигурацией ns^2np^5 , не достаёт всего по одному электрону для воспроизведения конфигурации благородного газа. Поэтому для всех галогенов характерна степень окисления -1 . Фтор как наиболее электроотрицательный элемент других степеней окисления не проявляет. На примере предыдущих групп мы убедились, что элементы второго периода существенно отличаются по степеням окисления и их устойчивости от соответствующих элементов нижних периодов.

Остальные элементы VIIA группы имеют положительные степени окисления +7, +5, +3, +1, повторяемость которых через две единицы связана с разьединением пар электронов. Только у брома степень окисления +7 является очень неустойчивой. Но в остальных степенях окисления Cl и Br близки по свойствам, что обусловлено близостью их ионных радиусов. Так, ионные радиусы Cl⁻ и Br⁻ различаются лишь на 6,5 %, в то время как различие ионных радиусов F⁻ и Cl⁻ достигает 38 %. Устойчивость соединений с положительными степенями окисления галогенов изменяется достаточно сложно: +5 > +7 > +1 > +3. Таким образом, наименее устойчивыми оказались соединения галогенов в степени окисления +3.

Элементы VIIIA группы, или благородные газы, обладают устойчивой электронной конфигурацией ns^2np^6 . Это обусловило их малую химическую активность. Действительно, для He, Ne и Ar химические соединения пока не получены. Но для Kr и особенно Xe в настоящее время уже известно значительное число достаточно устойчивых химических соединений. Большинство соединений Kr и Xe синтезировано с F₂, как с сильно окисляющим реагентом. Степень окисления Xe равна +2 (в XeF₂), +4 (в XeF₄) и +6 (в XeF₆), а Kr — +2 (в KrF₂) и, вероятно, +4 (в KrF₄). В результате взаимодействия фторидов ксенона с водой получены соединения XeOF₄, XeO₃ и другие. Имеется информация о получении фторидов радона. У благородных газов сверху вниз в группе возрастает атомный радиус, усиливается экранирование электронов внешнего уровня от ядра, что повышает вероятность их участия в образовании химических связей.

У переходных металлов, **элементов IB – VIIIБ групп**, степени окисления также согласуются с электронным строением их атомов. В соответствии с электронной конфигурацией $(n-1)d^x ns^2$ или $(n-1)d^{x+1} ns^1$, $1 \leq x \leq 10$, они могут проявлять степень окисления +2 (отдача ns^2 -электронов). Действительно, степень окисления +2 возможна почти у всех элементов первого переходного ряда. Исключение составляет Sc, который проявляет степень окисления +3, что не противоречит его электронной конфигурации, $3d^1 4s^2$ (рис. 7.6, обозначения соответствуют обозначениям на рис. 7.5).

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
8																x																
7																x																
6					x	x									(x)	x										x	x	x	x			
5				(x)	(x)	(x)									(x)	x	(x)	x								(x)	(x)	(x)	(x)			
4				(x)	(x)	(x)	(x)	(x)						(x)	x	(x)	x	x							(x)	x	x					
3		x			x			x	(x)				(x)	x	x										(x)	(x)	x	(x)	x	x		
2		x	x									(x)	(x)	x		x	x	x	x						(x)	(x)	x	x	x	x		
1																															x	x
0			x	x	x	x	x	x							x	x	x	x									x	x	x	x		
	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}		d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	

Рис.7.6. Степени окисления переходных металлов

Энергии $(n-1)d^x$ и ns^2 - или ns^1 -электронов очень близки между собой в нейтральных атомах, но при образовании ионов энергия ns^2 - и ns^1 -электронов становится значительно меньше энергии $(n-1)d^x$ -электронов. Поэтому ионизация атомов начинается с ns^2 - и ns^1 -электронов. Элементы IB группы, Cu, Ag и Au, электронная конфигурация которых $(n-1)d^{10} ns^1$, проявляют степень окисления +1 (за

счет отдачи s^1 -электрона). Но для меди более характерна степень окисления +2, что можно объяснить взаимным отталкиванием электронов на $3d^{10}$ -подуровне, которое способствует отдаче «лишнего» электрона. Стоит обратить внимание также на электронную конфигурацию Cr $3d^5 4s^1$. Мы отмечали относительную устойчивость d^5 -подуровня (см. раздел 7.5). Но это утверждение не стоит переоценивать при ионизации атома Cr, который одновременно отдает два электрона и образует ион Cr^{2+} , минуя степень окисления +1.

Левая половина первого переходного ряда характеризуется тем, что в атомах элементов на $3d$ -подуровне число электронов не более пяти. Согласно правилу Гунда они остаются в непарном состоянии и достаточно легко участвуют в образовании химических связей.

По числу валентных электронов, составляющих конфигурации $(n-1)d^x ns^2$ или $(n-1)d^{x-1} ns^1$, максимальная степень окисления элементов от Sc до Mn возрастает с +3 до +7. У последующих элементов ряда максимальная степень окисления последовательно понижается: Fe +6, Co +5, Ni +4 и Cu +3. Однако окислительные состояния Fe(VI), Co(V), Ni(IV) и Cu(III) весьма неустойчивы, и реальные степени окисления этих элементов на 3, 2 или 1 единицу ниже. У Zn в соединениях проявляется единственная степень окисления +2.

Переходные металлы первого ряда обычно проявляют все целочисленные значения степеней окисления от +2 (или +1) до максимальной, но их устойчивость неодинакова (см. рис. 7.6). В первом переходном ряду у элементов слева направо проявляется общая тенденция к понижению устойчивости максимальной степени окисления и повышению устойчивости степени окисления +2.

Элементы второго и третьего переходных рядов, с одной стороны, отличаются по свойствам от соответствующих элементов первого переходного ряда, а с другой – достаточно близки по свойствам пары элементов одинаковых групп: Zr–Hf, Nb–Ta, Mo–W. На элементы третьего переходного ряда, особенно первые в ряду, влияет лантаноидное сжатие, что делает атомные радиусы элементов указанных пар близкими по величине. Но постепенно в рядах нарастает различие свойств элементов одинаковых групп.

У переходных металлов 2-го и 3-го рядов, у шести первых в каждом ряду, проявляется общая тенденция к повышению максимальной степени окисления от +3 до +8, а у последующих элементов каждого ряда – тенденция к понижению её.

В группе переходных металлов отмечается рост устойчивости высших степеней окисления. Вспомним, что у s - и p -элементов в группах проявляется противоположная тенденция.

Ti может проявлять степени окисления +4, +3 и +2, из которых первая наиболее устойчива, у Zr и Hf реально проявляется только степень окисления +4. У последующих элементов – ванадия, хрома и марганца – окислительные состояния V(V), Cr(VI), Mn(VII) также менее устойчивы, чем у более тяжелых металлов соответствующих групп. Устойчивость высших степеней окисления особенно возрастает при переходе от элементов первого ряда ко второму.

Во втором и третьем переходных рядах размещается по три элемента, которые выделяют в особую серию – благородных металлов: Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt. Из них Pd и Pt обладают устойчивой степенью окисления +2, которая не характерна для других переходных металлов второго и третьего рядов. Особенностью Ru и Os является то,

что они имеют максимальную степень окисления +8, в то время как для соответствующего элемента первого ряда – Fe – она не превышает +6. Причина различия – рост атомных радиусов при переходе от Fe (0,117 нм) к Ru (0,124 нм) и Os (0,126 нм).

Заканчивая обзор информации о степенях окисления переходных металлов в их соединениях, полезно упомянуть о возможности проявления некоторыми из них отрицательных степеней окисления: Mn –3, Fe –2 и Co –1. Электронная конфигурация атомов этих элементов допускает такую возможность. Так, для Mn, $3d^5 4s^2$, возможно формирование устойчивой конфигурации d^{10} за счет перехода $4s^2$ -электронов на $3d$ -подуровень и дополнительного присоединения трех e^- . Электронные конфигурации атомов Fe и Co позволяют присоединить дополнительно два и один e^- соответственно. Ранее мы уже отмечали, что значительная часть переходных металлов может проявлять в химических соединениях нулевую степень окисления.

Информация о степенях окисления элементов, систематизированная на рис. 7.5 и 7.6, может быть полезна для предсказания окислительно-восстановительных свойств элементов. В максимальной положительной степени окисления катион может только принимать электроны и, следовательно, элемент может быть только окислителем, а в самой низкой возможной степени окисления – только восстановителем. Очевидно, в любой промежуточной степени окисления элемент может проявлять и те, и другие свойства. Однако фактическая реализация этих свойств зависит от относительной устойчивости всех степеней окисления, возможных у конкретного элемента. Присоединяя или отдавая электроны, атомы элемента стремятся перейти в более устойчивое состояние окисления.

Например, степень окисления +5 у N не вполне устойчива, а у P – самая устойчивая. Поэтому HNO_3 и KNO_3 (при нагревании) являются сильными окислителями, а для H_3PO_4 и K_3PO_4 окислительные свойства не характерны. Для Cr возможны степени окисления +6, +3, +2, из которых +3 проявляет наибольшую устойчивость. Поэтому многие соединения Cr(VI) – сильные окислители, а соединения Cr(II) и ион Cr^{2+} – восстановители.

Пример 7.7. Исходя из общей закономерности изменения устойчивости высшей степени окисления элементов в группах, сопоставим по окислительным свойствам оксиды GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 .

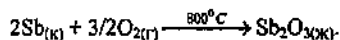
Решение. У p -элементов сверху вниз в группах устойчивость высшей степени окисления понижается и, соответственно, возрастают их окислительные свойства. Поэтому можно прогнозировать повышение окислительных свойств в последовательности $\text{GeO}_2 < \text{SnO}_2 < \text{PbO}_2$.

Действительно, GeO_2 практически не проявляет окислительных свойств, а PbO_2 является очень сильным окислителем. SnO_2 легче восстанавливается до металла, чем GeO_2 .

Пример 7.8. Нагретая в сухом воздухе до 800 °C металлическая сурьма воспламеняется и сгорает с образованием оксида. Сделаем прогноз состава образующегося оксида сурьмы.

Решение. Наиболее устойчивой степенью окисления сурьмы является +3 (см. рис. 7.5). Можно ожидать, что произойдет образование оксида Sb_2O_3 .

Действительно, протекает реакция



Sb_2O_3 выделяется в жидком состоянии, т.к. его температура плавления равна 656 °C.

7.8. Оксиды и кислородсодержащие кислоты

Свойства химических соединений, как и свойства образующих их элементов, зависят от положения последних в периодической таблице. Для иллюстрации этих важных зависимостей ограничимся классом оксидов. Кислород образует химические соединения с большинством элементов. Важной особенностью кислорода является его высокая электроотрицательность (по Полингу $\chi = 3,5$). Между кислородом и любым другим элементом разница электроотрицательностей составляет не менее 0,5 единицы, что обеспечивает стабильность оксидов многих элементов. Кроме нормальных оксидов, в которых кислород имеет степень окисления -2 , существуют пероксиды (содержат ион O_2^{2-}) и надпероксиды (содержат ион O_2^-). В данном разделе ограничимся нормальными оксидами.

В молекуле O_2 достаточно прочная двойная связь ($O=O$), что отражается на взаимодействии кислорода с другими элементами и, прежде всего, проявляется в понижении скорости реакций между ними. За счет низких скоростей реакции окисления в живой природе сохраняются многие органические вещества (углеводы, белки и другие), обладающие восстановительными свойствами.

Значительная часть металлов окисляется кислородом уже при комнатной температуре. Но образование плёнок оксидов на поверхности металлов может существенно замедлять дальнейший процесс окисления. Например, защитной плёнкой оксидов покрываются такие активные металлы, как $Al-Al_2O_3$, $Ti-TiO_2$. На поверхности железа при его прокаливании образуется плотная плёнка Fe_3O_4 (черного цвета), которая существенно снижает скорость коррозии металла. Обычная ржавчина, состав которой можно выразить формулой $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, представляет собой рыхлый слой и не предохраняет железо от коррозии (см. раздел 10.7). Интенсивно реагирует с O_2 и Al , если он взят в виде порошка, поскольку площадь поверхности частиц резко возрастает.

На рис.7.7 представлен фрагмент периодической таблицы, в ячейках которой приведены формулы оксидов, характерных для s - и p -элементов, и указаны значения их – энтальпий образования ΔH_f° (верхняя из двух цифр) и свободных энергий образования – энергий Гиббса ΔG_f° (нижняя из двух цифр).

По величине ΔG_f° можно судить об устойчивости соединений: отрицательные значения свидетельствуют об их стабильности, и стабильность тем выше, чем больше абсолютное значение ΔG_f° (в расчете на одну химическую связь в оксиде или на один атом O). Положительные значения ΔG_f° подтверждают термодинамическую неустойчивость оксидов (см. раздел 5.8). Значения ΔH_f° позволяют судить об этих же зависимостях, но приближенно и в условиях относительно низких температур.

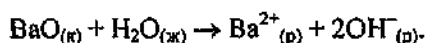
Не вдаваясь в более подробный анализ приведенных значений ΔG_f° и ΔH_f° , обратим внимание на неустойчивость оксидов элементов, характеризующихся высокими значениями электроотрицательности. Неустойчивыми являются большинство оксидов галогенов практически во всем возможном диапазоне степеней окисления, исключение – I_2O_5 . Низкая термодинамическая стабильность оксидов азота объясняется не только малым различием электроотрицательностей O и N , но и высокой прочностью связей в молекуле N_2 , в которой тройная связь $N \equiv N$. Не вызывает сомнения вывод о низкой термодинамической устойчивости оксидов He и других тяжелых благородных газов. Относительно возможности образования оксидов He и Ne прогноз пока отрицательный.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H ₂ O _(ж) -237							
Li ₂ O _(к) -598 -56	BeO _(к) -599 -569	B ₂ O _{3(ж)} -1273 -1194	CO _{2(г)} -394 -394	N ₂ O _{5(г)} -111 -118	CrO _{3(ж)} -254 -42		
CaO _(к) -635 -1763	MgO _(к) -601 -601	Al ₂ O _{3(ж)} -1676 -1582	SiO _{2(ж)} -911 -857	P ₂ O _{5(ж)} -2940 -2675	SO _{3(ж)} -2974 -3203	Cl ₂ O _{7(ж)} -803 -98	
K ₂ O _(к) -362	CaO _(к) -635 -604	Sc ₂ O _{3(ж)} -1089 -998	GeO _{2(ж)} -551 -497	As ₂ O _{5(ж)} -1314 -1132	SeO _{3(ж)} -225 -225	Br ₂ O _{7(ж)} -49 -49	
Rb ₂ O _(к) -339	SrO _(к) -592 -562	Y ₂ O _{3(ж)} -926 -831	SnO _{2(ж)} -581 -520	Sb ₂ O _{5(ж)} -1441 -1268	TeO _{3(ж)} -323 -323	I ₂ O _{5(ж)} -183 -183	K ₂ Cr ₂ O _{7(ж)} -402 -402
Cs ₂ O _(к) -346	BaO _(к) -548 -520	Er ₂ O _{3(ж)} -400 -312	PbO _{2(ж)} -277 -219	Bi ₂ O _{3(ж)} -574 -494			

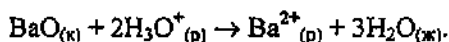
Рис.7.7. Фрагмент периодической таблицы, обобщающий формулы оксидов, характерных для s- и p-элементов. Для оксидов приведены значения ΔH_f° , кДж/моль (верхняя из пары цифр) и ΔG_f° , кДж/моль (нижняя из пары цифр)

Рассмотрим изменение кислотно-основных свойств оксидов разных элементов, руководствуясь протонной теорией кислот и оснований, предложенной Бренстедом и Лоури (см. раздел 3.7). Классификация оксидов предусматривает деление их на *основные, кислотные, амфотерные и индифферентные*.

Основные оксиды при взаимодействии с водой выделяют в раствор ионы OH^- :



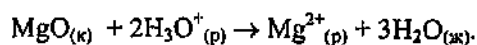
При взаимодействии с кислотой этот же оксид поглощает ионы H_3O^+ :



Последняя реакция также подтверждает основные свойства оксида. Основными свойствами обычно обладают оксиды металлов, характеризующихся низкими значениями электроотрицательности. Большой разнице значений электроотрицательности кислорода $\chi(\text{O})$ и металла $\chi(\text{M})$ соответствует высокая ионность связи $\text{M}-\text{O}$. Металлы с низкими значениями χ располагаются в левой нижней части периодической системы. Именно оксиды щелочных металлов (IA группа) и наиболее тяжелых щелочно-земельных металлов – Ca, Sr, Ba (IIA группа) – образуют основные оксиды, взаимодействующие с водой. Заметной растворимостью в воде обладают также оксиды Y, Sc и La (IIIB группа). Ti_2O при растворении в воде образует сильное основание TiOH .

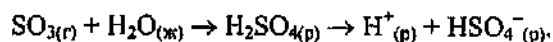
Оксиды многих других металлов в степени окисления +2 и +3 (частично) также проявляют основные свойства, но с водой не взаимодействуют, а растворяются только в кислотах.

Так,



В эту группу попадают оксиды как *s*- и *p*-элементов, так и переходных металлов.

Кислотные оксиды при взаимодействии с водой выделяют в раствор ионы H_3O^+ или, упрощенно, ионы H^+ .

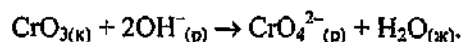


В эту группу попадают оксиды неметаллов в средних и высоких степенях окисления (CO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 , SO_2 , SO_3 , P_4O_{10} и др.), а также оксиды переходных металлов в высших степенях окисления (CrO_3 , Mn_2O_7).

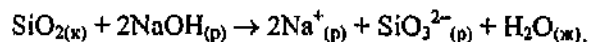
Так,



Кислотные свойства оксидов проявляются также при поглощении ими ионов OH^- из раствора:



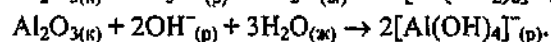
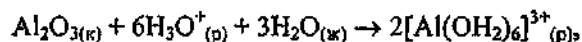
Некоторые кислотные оксиды растворяются только в щелочах:



Кислотные свойства у SiO_2 выражены слабее, чем у CrO_3 , оксидов N(V) , P(V) и S(VI) . Относительно слабые кислотные свойства проявляет также B_2O_3 .

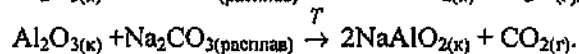
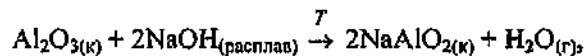
Элементы, образующие кислотные оксиды, характеризуются высокими значениями электроотрицательности. Вспомним, что величина χ возрастает у одного и того же элемента при повышении его степени окисления (см. раздел 7.6).

Амфотерные оксиды обычно не растворяются в воде, но реагируют с растворами кислот и оснований. Примером может служить Al_2O_3 :



В первом случае образуются комплексные ионы, представляющие собой группы $\text{Al}^{3+} - 6\text{H}_2\text{O}$, а во втором – группы $\text{Al}^{3+} - 4\text{OH}^-$.

При сплавлении Al_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов вместо комплексных соединений образуются алюминаты:



В этих реакциях оксид Al_2O_3 также проявляет кислотные свойства.

Среди типичных элементов амфотерные оксиды образуют Be(IIA) , Al и Ga(IIIA) , Sn и Pb(IVA) . Оксиды таких элементов, как As и Sb(VA) , проявляют кислотные свойства при степени окисления элементов +5 и амфотерные – при степени окисления +3.

Кислотные, основные и амфотерные оксиды переходных металлов первого ряда обобщены в виде диаграммы на рис.7.8.

У элементов слева направо в ряду происходит понижение степеней окисления, которым соответствуют оксиды, обладающие кислотными и амфотерными свойствами. Если в начале ряда в кислотных оксидах элементы имеют степень окисления не менее +5 (V, Cr, Mn, Fe), то в конце ряда эта величина понижается до +3 (Cu). В амфотерных оксидах степень окисления Ti равна +4, но у Zn она снижается до +2.

Общие тенденции изменения кислотно-основных свойств оксидов следующие. Оксиды одного и того же элемента увеличивают кислотность при повышении степени окисления элемента. При постоянных степенях окисления элементов кислотные свойства оксидов возрастают в периодах и понижаются в группах.

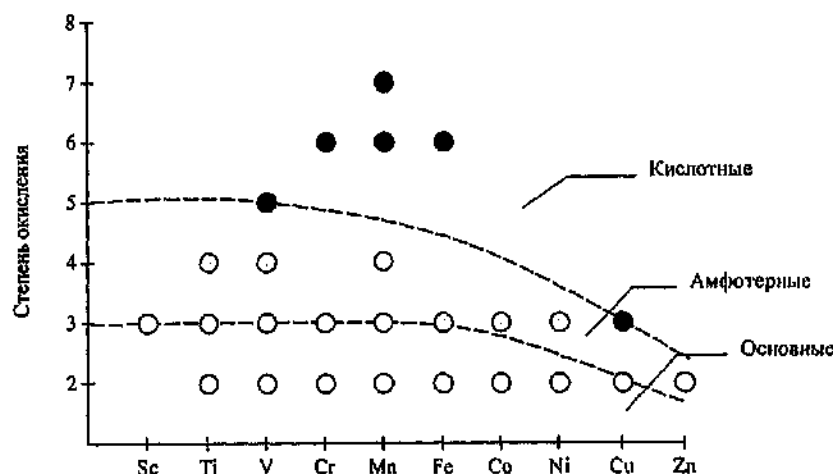


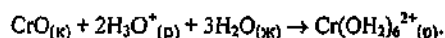
Рис.7.8. Кислотные, амфотерные и основные оксиды переходных металлов первого ряда

Особую группу составляют нейтральные, или **индифферентные**, оксиды, которые не проявляют заметно ни кислотных и ни основных свойств. В эту группу обычно включают оксиды CO, N₂O, NO. Причины их инертности могут быть разные. Так, существование N₂O термодинамически более вероятно, чем соответствующей ему кислоты H₂N₂O₂. Но могут быть и кинетические затруднения на пути превращения оксида в кислоту.

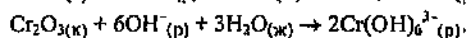
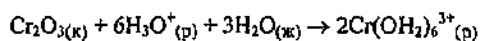
Пример 7.9. Определим состав оксидов Cr и составим прогноз их кислотно-основных свойств.

Решение. Обратимся к рис.7.6. Для Cr характерны степени окисления +2, +3 и +6. Им соответствуют оксиды CrO, Cr₂O₃ и CrO₃. Согласно общей закономерности оксиды одного и того же элемента увеличивают кислотность при повышении его степени окисления. Можно ожидать, что CrO обладает основными свойствами. Лишь оксиды небольшого числа металлов в степени окисления +2 проявляют амфотерные свойства. К ним относятся BeO, SnO, PbO, CuO (основные свойства преобладают) и ZnO. Для Cr₂O₃, у которого степень окисления Cr равна +3, наиболее вероятны амфотерные свойства, что соответствует схеме, приведенной на рис. 7.8. Степень окисления +6 настолько высока, что CrO₃ должен проявлять кислотные свойства.

Действительно, CrO растворяется в кислотах:



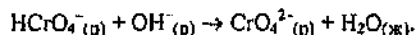
Если Cr_2O_3 прокалён, то он становится инертным по отношению к кислотам и щелочам. Но гидратированный оксид $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, полученный при взаимодействии $\text{Cr}^{3+}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ с NaOH (без избытка), растворяется в кислотах и щелочах.



Кислотный оксид CrO_3 легко растворяется в воде с образованием кислоты:

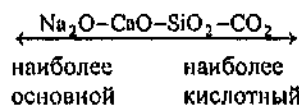


В щелочной среде в растворе присутствуют только ионы CrO_4^{2-} :

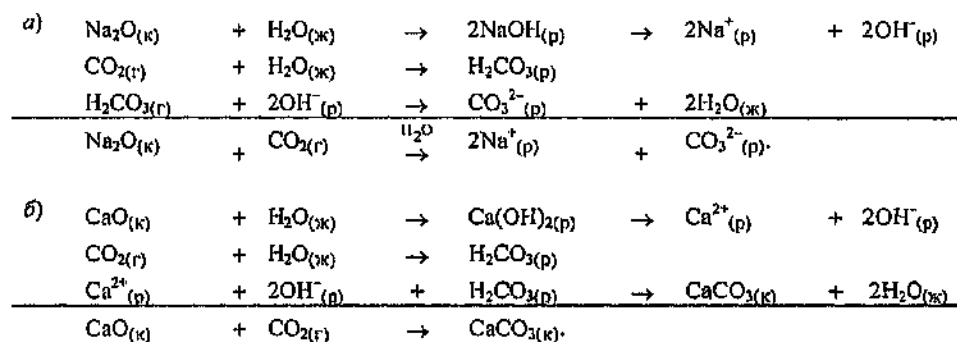


Пример 7.10. Если один оксид обладает основными свойствами, а другой – кислотными, то они могут взаимодействовать между собой. Иногда такие взаимодействия протекают в растворе, в других случаях твердый оксид реагирует с газообразным оксидом, и часто оксиды приводят во взаимодействие при нагревании или сплавлении. Допустим, даны оксиды $\text{Na}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{CaO}(\text{ж})$, $\text{SiO}_2(\text{ж})$, $\text{CO}_2(\text{г})$. Определим пары оксидов, между которыми возможно взаимодействие, составим прогноз условий этого взаимодействия, предскажем продукты взаимодействия.

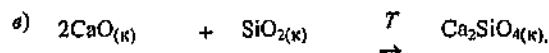
Решение. Оценим полярность связей $\text{X}-\text{O}$ в оксидах, опираясь на разности электроотрицательностей $\chi(\text{O}) - \chi(\text{X})$. Результаты оценки следующие: Na_2O 2,6; CaO 2,5; SiO_2 1,7; CO_2 1,0. Можно предполагать, что изменение кислотно-основных свойств оксидов соответствует ряду



Na_2O и CaO – основные оксиды, SiO_2 и CO_2 – кислотные. Взаимодействие возможно между оксидами разных групп. Оксиды Na_2O , CaO и CO_2 растворимы в воде, возможны реакции:



Кислотный оксид SiO_2 не растворим в воде. Поэтому его взаимодействие с основными оксидами осуществляют при нагревании (в специальной печи).



Ca_2SiO_4 и Ca_3SiO_5 являются главными компонентами портландцементов.

Рассмотрим *кислородсодержащие кислоты*, т.е. соединения, проявляющие протонодонорные свойства. Они подразделяются на несколько групп: *аквакислоты*,

оксокислоты и гидроксокислоты. Все они включают группы $-\text{OH}$, содержащие кислотный протон.

Схемы структур основных частиц показаны на рис 7.9. Ранее мы рассмотрели аналогичные реакции с позиций гидролиза (см. раздел 3.8).

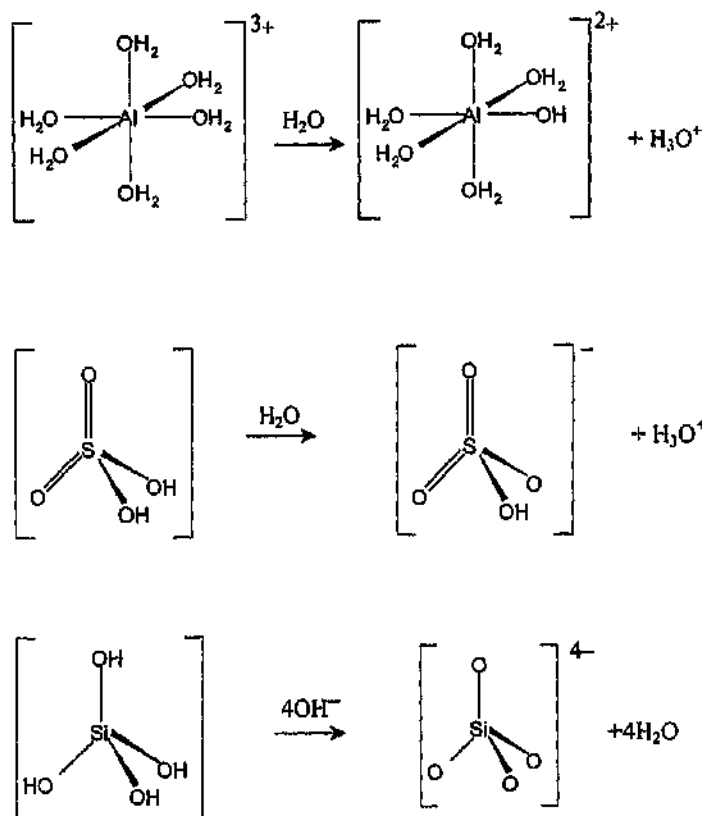
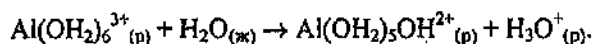


Рис.7.9. Схемы структур кислородсодержащих кислот и продуктов их гидролиза

Аквакислоты содержат кислотный протон на OH -группах молекул H_2O , которые соединены с катионом металла. Образуется аквакомплексный катион, который отщепляет один или несколько протонов в результате реакции с молекулами H_2O , находящимися в растворе. Примером аквакислоты может быть аквакомплекс алюминия.



Если производить нейтрализацию образующихся ионов H_3O^+ , то степень прохождения реакции в прямом направлении будут возрастать, и возможными становятся последующие ступени реакции.

Оксокислоты содержат кислотный протон на группах $-\text{OH}$, соединенных с атомом, к которому присоединены также оксогруппы $=\text{O}$. Оксокислоты взаимодействуют с водой с отщеплением протонов. В качестве примера рассмотрим взаимодействие с водой H_2SO_4 , формулу которой представим в виде $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$, который лучше отражает её структуру (см. рис.7.9).

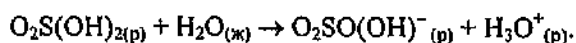
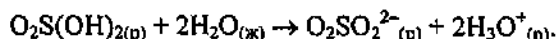


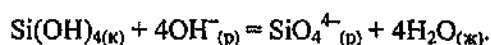
Схема структуры иона $\text{O}_2\text{SO}(\text{OH})^-$ показана на том же рисунке.

При полном отщеплении протонов кислота превращается в оксоанион:



Более привычной формой записи иона $\text{O}_2\text{SO}_2^{2-}$ является SO_4^{2-} . Полнота ионизации оксокислот зависит от силы самих кислот и pH раствора. Степень ионизации увеличивается при повышении pH раствора.

Гидроксокислоты содержат в своём составе только группы $-\text{OH}$, например $\text{Si}(\text{OH})_4$ (см. рис. 7.9). Их протондонорные свойства выражены слабо и проявляются в щелочной среде:



В сильно щелочной среде реакция заканчивается образованием оксоаниона.

В кислых растворах аквакомплексы характерны для металлов в степенях окисления от +1 до +4. Но по мере повышения pH растворов они переходят в оксокислоты, отщепляя протоны. В первую очередь этот процесс затрагивает металлы в степени окисления +4 и далее в степени окисления +3. Металлы *s*-блока, имеющие степени окисления +1 и +2, образуют аквакомплексы или просто гидратированные катионы, которые не склонны отщеплять протоны даже в щелочной среде (кроме Be и частично Mg).

Способность аквакомплексов отщеплять протоны зависит от ионного радиуса металла (r) и степени его окисления ($+z$). Аквакислоту можно представить схемой $\text{M}-\text{OH}_2$. Положительный заряд катиона M^{z+} отталкивает протоны, что приводит к ионизации. Сила отталкивания прямо пропорциональна величине $+z$ и обратно пропорциональна расстоянию $r + d$, где d – диаметр атома O, или в целом определяется отношением $z/(r + d)$. Щелочные металлы имеют низкую степень окисления (+1) и наибольшие в каждом периоде ионные радиусы, причём величина r возрастает у элементов в группе. К ним приближаются по этим свойствам щелочно-земельные металлы. Для аквакомплексов металлов IA и IIA групп отщепление протонов не характерно. Только в аквакомплексах Be и Mg величина $z/(r + d)$ достаточна, чтобы обеспечить отщепление протонов, но для Mg это происходит лишь в сильно щелочной среде.

По мере роста величины z и уменьшения величины r , что обычно взаимосвязано, в окружении иона M^{z+} происходит замена молекул H_2O на группы $-\text{OH}$, а они в свою очередь заменяются оксогруппами $=\text{O}$. В конечном итоге основной формой становятся оксоанионы $[\text{MO}_n]^{(2n-z)-}$. У элементов в степени окисления +7 в водных растворах возможна единственная форма – оксоанион, например MnO_4^- . Ему соответствует сильная оксокислота HMnO_4 . Для металла Mn в степени окисления +6 характерен оксоанион MnO_4^{2-} , который устойчив только в щелочной среде. Область pH, при которой стабилен ион CrO_4^{2-} , значительно шире. Неметаллы могут образовывать оксокислоты и оксоанионы, когда их степень окисления +1 и выше. Но чем меньше их степень окисления, тем выше должен быть pH раствора, в котором происходит ионизация соответствующих оксокислот.

Полинг предложил простое правило для оценки силы оксокислот. Оксокислоту можно записать в форме $\text{O}_p\text{M}(\text{OH})_q$, где M – ион металла или неметалла, образующе-

го кислоту. Особое влияние на кислотные свойства оказывает величина коэффициента p , т.к. увеличению числа оксогрупп ($=O$) в молекуле кислоты соответствует существенный рост величины z . При $p = 0$ оксикислота, образованная неметаллом, является очень слабой. Если $p = 1$, то сила кислоты существенно возрастает. Величине $p = 2$ обычно соответствуют сильные кислоты.

Хорошим примером такой зависимости является ряд кислородсодержащих кислот хлора: $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$ и $HClO_4$. Кислоты можно записать в форме: $O_0Cl(OH)_1$, $O_1Cl(OH)_1$, $O_2Cl(OH)_1$ и $O_3Cl(OH)_1$. Согласно правилу Полинга сила кислот должна возрастать в последовательности $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$. В качественном плане эта последовательность подтверждается экспериментом.

В заключение необходимо ещё раз отметить, что нельзя преувеличивать роль простейших моделей в предсказании свойств, хотя их наглядность неоспорима. Рассматриваемая модель предполагает, что заряд на ионе M^{z+} равен степени окисления элемента, что является грубым приближением. Согласно модели взаимное отталкивание ионов $M^{z+}-O-H^+$ сводится к чисто электростатическому взаимодействию, но во многих оксикислотах взаимодействие между атомами в значительной мере становится ковалентным. Поэтому выводы, которые позволяет делать модель, носят лишь качественный характер.

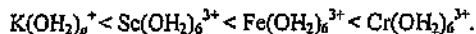
Пример 7.11. Даны следующие аквакомплексные ионы: $K(OH_2)_9^+$, $Sc(OH_2)_6^{3+}$, $Cr(OH_2)_6^{3+}$, $Fe(OH_2)_6^{3+}$ и $Zn(OH_2)_6^{2+}$. Сделаем оценку их кислотных свойств и расположим в последовательности увеличения силы аквакислот.

Решение. Ион K^+ (щелочного металла) характеризуется низким значением степени окисления (+1) и большим радиусом (0,133 нм). Гидратированный ион $K^+_{(aq)}$ не может отщеплять протоны.

У иона Sc^{3+} степень окисления выше, но он ещё сохраняет большой ионный радиус (0,081 нм), поэтому его аквакислота должна быть слабой.

Ионные радиусы Cr^{3+} (0,062 нм) и Fe^{3+} (0,065 нм) меньше, чем у Sc^{3+} , и можно ожидать повышения кислотных свойств их аквакислот, причём в большей мере у Cr^{3+} .

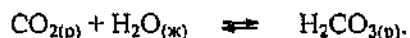
Относительно аквакислоты цинка вывод сделать сложнее. У иона Zn^{2+} достаточно низкое значение степени окисления и большой ионный радиус (0,074 нм). Однако элементы конца переходных рядов склонны к ковалентным взаимодействиям, что повышает кислотность аквакислот. Более точно предсказать силу аквакислоты цинка на основе ионной модели не возможно. Таким образом, аквакомплексные ионы удастся расположить в последовательности увеличения их кислотных свойств:



Пример 7.12. Рассмотрим кислоты H_3BO_3 , H_3AsO_3 , H_6TeO_6 , $HOBr$. Все они – слабые кислоты, и сила их примерно одинакова. Объясним этот факт, используя простейшую ионную модель.

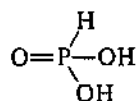
Решение. Формулы кислот запишем в соответствии с формулой Полинга $O_pM(OH)_z$. Получим: $O_0B(OH)_3$; $O_0As(OH)_3$; $O_6Te(OH)_6$ и $O_0Br(OH)_1$. Кислотность оксикислот коррелируется, в основном, с величиной коэффициента p . Для всех кислот данной группы $p = 0$. С одной стороны, все они должны быть слабыми, а с другой – можно ожидать, что сила этих кислот будет примерно одинакова. Эксперимент подтверждает такой вывод.

Для некоторых оксикислот проявляются явные аномалии, если следовать корреляции между формулой и кислотностью. Угольная кислота H_2CO_3 , согласно формуле $O_1C(OH)_2$, не должна быть слабой. Но эксперимент показывает, что раствор угольной кислоты имеет низкую концентрацию ионов H_3O^+ . Образование угольной кислоты происходит согласно реакции



Как оказалось, только около 1 % CO_2 переходит в кислоту. Поэтому даже при условии частичной ионизации H_2CO_3 концентрация ионов H_3O^+ в растворе остаётся низкой.

Еще один пример кажущейся аномалии. Кислоты H_3PO_4 и H_3PO_3 оказались близкими по силе. Если составить формулы по Полингу, то они будут различны: $\text{O}_1\text{P}(\text{OH})_3$ и $\text{O}_0\text{P}(\text{OH})_3$, т.е. коэффициент p выше у первой из них по сравнению со второй. На самом деле противоречия нет. Фосфористая кислота H_3PO_3 может быть представлена следующей структурной формулой:



Согласно структурной формуле один протон в составе кислоты не является кислотным. Для неё можно составить по Полингу формулу $\text{O}_1\text{PH}(\text{OH})_2$, следовательно, у обеих кислот $p = 1$.

Список рекомендуемой литературы

1. Корольков Д.В. Принцип периодичности в химии непереходных элементов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1992. 103 с.
2. Химия и периодическая таблица: Пер. с япон./Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. 320 с.
3. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 558 с.
4. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1995. 221 с.

Вопросы к главе 7

- 7.1. Согласно периодическому закону свойства элементов являются периодическими функциями атомного номера элементов. Как проявляется периодичность электронных конфигураций атомов элементов в зависимости от их атомного номера?
- 7.2. Число элементов неодинаково в разных периодах: 2(1-й период), 8(2-й и 3-й периоды), 18 (4-й и 5-й периоды), 32(6-й период). Как число элементов в периоде связано с электронной конфигурацией их атомов? Какую электронную конфигурацию имеет самая внешняя электронная оболочка атомов у каждого элемента, завершающего период? Предскажите максимально возможное число элементов в 7-м периоде. К какой группе периодической таблицы будет относиться элемент, завершающий 7-й период? Имеются ли какие-либо ограничения на открытие (синтез) новых химических элементов?
- 7.3. В настоящее время известно много форм периодической таблицы. Первую из них, предложенную Д.И. Менделеевым, в настоящее время называют «коротко-периодной», а таблицу, принятую ИЮПАК (IUPAC), – «длиннопериодной». По-

чему возникла необходимость в таком варианте таблицы? Какие блоки элементов можно выделить в длиннопериодной форме таблицы и как эти блоки представлены в ее короткопериодной форме?

- 7.4. Все химические элементы можно подразделить на следующие классы: металлы, неметаллы и металлоиды (полуметаллы). Какие свойства наиболее характерны для каждого класса элементов? Можно ли показать, какие электронные конфигурации атомов в наибольшей мере свойственны каждому из перечисленных классов химических элементов? Объясните, почему среди известных в настоящее время химических элементов металлы составляют не менее 80 %.
- 7.5. Что представляют собой аллотропические формы химических элементов? Справедливо ли утверждение о том, что разным аллотропическим формам соответствуют разные индивидуальные вещества? Можно ли привести примеры элементов, которые в разных аллотропических формах кардинально различаются по своим свойствам?
- 7.6. С позиций квантовой механики атомы и ионы не имеют строго определенных размеров. Однако в справочной литературе приводятся определенные значения металлических, ковалентных, ионных радиусов. Каков смысл этих величин? Как их измерили?
- 7.7. Почему возникла необходимость введения такого параметра, как эффективный заряд ядра $Z_{эф}$? Почему его величина отличается от заряда ядра? Какую роль в отношении величины эффективного заряда ядра играет экранирующее влияние электронов внутренних слоев и проникающая способность электронов к ядру? Справедливо ли утверждение о том, что в атоме одного и того же элемента эффективный заряд ядра имеет неодинаковые значения по отношению к электронным разным подуровням?
- 7.8. Объясните основные тенденции изменения атомных радиусов элементов в периодах и группах? Какое влияние на изменение атомных радиусов элементов оказывают значения квантовых чисел (n и l), число электронов, заполняющих один и тот же электронный подуровень, число парных и непарных электронов на подуровне, образование относительно устойчивых электронных конфигураций p^3 , d^5 , f^7 ? Какие особенности проявляются в изменении атомных радиусов в группах элементов d -блока?
- 7.9. В чем причина уменьшения атомных радиусов d - и f -элементов на протяжении их рядов? Почему особое внимание уделяется лантаноидному сжатию? Каким образом указанные тенденции сказываются на величинах атомных радиусов и других свойствах элементов, следующих после d - и f -элементов в периодической таблице? Что означает понятие «вторичная периодичность»?
- 7.10. Как изменяются радиусы атомов при образовании катионов и анионов? Почему при ионизации атомов происходит резкое изменение их размеров, несмотря на то, что этот процесс обычно затрагивает лишь небольшое число электронов атома? Учитывая известные тенденции изменения атомных радиусов элементов в

периодах и группах, сделайте по аналогии с ними прогноз относительно характера изменения ионных радиусов.

- 7.11. Дайте определение энергии ионизации. Совпадают ли по величине и по знаку энергия ионизации и энтальпия реакции ионизации атомов элемента в газообразном состоянии? В каких единицах СИ выражается энергия ионизации и каково соотношение между разными единицами? Что означают понятия «первая энергия ионизации», «вторая энергия ионизации» и т.д.?
- 7.12. Как изменяется энергия ионизации элементов в периодах и группах? Какова взаимосвязь между энергией ионизации, с одной стороны, и атомными радиусами и эффективными зарядами ядер, с другой? Каким образом электронная конфигурация атомов влияет на характер изменения энергии ионизации, включая величины $E_{и1}$, $E_{и2}$... при последовательном росте порядкового номера элементов?
- 7.13. Дайте определение сродства к электрону E_e . Каково соотношение между сродством к электрону и энтальпией реакции присоединения электронов атомами вещества (элемента) в газообразном состоянии? Как можно определить величину сродства атома к электрону через энергию ионизации аниона того же элемента? Какими, положительными или отрицательными, значениями E_e характеризуется присоединение атомами разных элементов первого электрона, второго электрона?
- 7.14. Проведите анализ взаимосвязи между величинами E_e или ΔH_e и электронной конфигурацией нейтральных атомов элементов. Почему положительные значения E_e проявляются для некоторых металлов, а отрицательные значения – для некоторых неметаллов? Как изменяется сродство к электрону у атомов элементов в периодах и группах? Какова взаимосвязь между величинами E_e и электронными конфигурациями атомов? Охарактеризуйте возможность образования ионов O^{2-} и S^{2-} в газообразном состоянии, в водном растворе, в составе кристаллических веществ.
- 7.15. Что выражает электроотрицательность элемента χ ? В чем заключается идея Полинга при определении электроотрицательности? Какую шкалу электроотрицательностей предложил Полинг? Какие иные методики рекомендованы для определения электроотрицательности? Как изменяются электроотрицательности элементов в периодах и группах? Где расположены в периодической таблице позиции для наиболее электроотрицательных и для наименее электроотрицательных («электроположительных») элементов? Какие значения χ характерны для металлов, а какие – для неметаллов?
- 7.16. Какие дополнительные факторы влияют на величину электроотрицательности элементов, кроме его позиции в периодической таблице? Справедливо ли утверждение о том, что электроотрицательность элемента зависит от его степени окисления в соединении или от характера гибридизации орбиталей атома при образовании им химических связей в соединении? Сделанные выводы подтвердите примерами.

- 7.17. Как можно использовать значения электроотрицательностей элементов для предсказания полярности связей, которые образуются между их атомами в химическом соединении?
- 7.18. Дайте определение степени окисления элемента. Какие правила применяют для определения степеней окисления элементов в химических соединениях, включая многоатомные ионы? Элементам в свободном состоянии приписывают нулевую степень окисления. Могут ли иметь нулевую степень окисления элементы, входящие в состав химических соединений? Для одноатомных ионов Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- и некоторых других можно принять, что степень окисления элемента и заряд иона равны. Если эти ионы находятся в водном растворе, то какое уточнение необходимо ввести, принимая равенство заряда иона и степени окисления элемента?
- 7.19. Степени окисления элементов имеют периодическую зависимость от атомного номера и, следовательно, от электронной конфигурации атомов. Как степени окисления *s*- и *p*-элементов связаны с электронными конфигурациями их атомов? Степени окисления *p*-элементов нередко повторяются через две единицы. Как можно объяснить это явление? Как изменяется устойчивость положительных и отрицательных степеней окисления *s*- и *p*-элементов в периодах и группах?
- 7.20. Как степени окисления *d*-элементов (переходных металлов) связаны с электронными конфигурациями их атомов? Известно, что существует различие свойств между *d*-элементами первого переходного ряда, с одной стороны, второго и третьего переходных рядов, с другой. Проанализируйте это различие на примере устойчивых степеней окисления *d*-элементов. Как изменяются значения устойчивых степеней окисления у *d*-элементов, относящихся к одним и тем же группам периодической таблицы? Что известно об отрицательных степенях окисления *d*-элементов?
- 7.21. Состав оксидов, как и других химических соединений, находится в периодической зависимости от атомного номера элементов. В частности, возможность образования оксида определенного состава зависит от устойчивости той или иной степени окисления конкретного элемента. Учитывая сказанное, сделайте прогноз относительно изменения состава и устойчивости оксидов *s*- и *p*-элементов в периодах и группах.
- 7.22. Зная положение элемента в периодической таблице и его электроотрицательность, можно оценить кислотно-основные свойства образуемых им оксидов. Дайте оценку изменения кислотно-основных свойств оксидов элементов в периодах и группах. Рассмотрите положение в периодической таблице элементов, оксиды которых обладают амфотерными свойствами. Как можно доказать амфотерный характер оксидов? Если оксиды образованы одним и тем же элементом в разных степенях окисления, то каковы тенденции изменения кислотно-основных свойств оксидов в зависимости от степени окисления элемента? Каким свойством отличаются индифферентные оксиды от оксидов других классов?
- 7.23. Что означают термины «аквакислоты», «оксокислоты», «гидроксокислоты»? Приведите примеры соединений каждой из этих групп. Что происходит с этими соединениями в водных растворах?

- 7.24. В одну и ту же группу периодической таблицы должны входить элементы, обладающие одинаковой электронной конфигурацией внешних оболочек атомов (электроны вне благородногазовой или псевдоблагородногазовой конфигурации). Покажите справедливость такого положения на примере элементов следующих групп: 2(IIA), 14(IVA), 18(VIIIA). Однако возникает вопрос: могут ли проявляться аномалии, т.е. всегда ли электронные конфигурации атомов элементов одних и тех же групп совершенно подобны друг другу? Составьте электронные конфигурации атомов Cr, Mo и W, приведите их в соответствие с информацией, содержащейся в периодической таблице, и сравните между собой. Какое заключение можно сделать относительно допустимых расхождений в электронных конфигурациях атомов элементов, входящих в одинаковые группы периодической таблицы? Что можно сказать в целом относительно возможных аномалий такого типа у s -, p - или d -элементов?
- 7.25. Химические свойства элементов в значительной мере определяются их валентными электронами. Сформулируйте общие зависимости, позволяющие определять число валентных электронов в атоме элемента, если известен номер группы периодической таблицы, в которой указан символ этого элемента. Подтвердите полученные зависимости примерами электронных конфигураций атомов элементов, входящих в разные блоки.
- 7.26. Подтвердите совпадение электронных конфигураций (изоэлектронный характер) следующих групп ионов: K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} и S^{2-} , Cl^- . Какие электронные конфигурации проявятся у одноатомных ионов, если группу катионов продолжить по ряду элементов Ti, V, Cr..., а группу анионов – по ряду элементов P, Si?
- 7.27. Как будет изменяться число непарных электронов в нейтральном атоме Cl, если возбуждать (за счет дополнительной энергии) и последовательно переводить на $3d$ -подуровень электроны его $3s^2 3p^5$ -оболочки?
- 7.28. Энергетически не выгодно образование полизарядных одноатомных ионов. Однако устойчивыми являются полизарядные многоатомные катионы и анионы. Приведите примеры устойчивых многоатомных катионов, образуемых элементами Ni, Cr, Fe, и многоатомных анионов, образуемых элементами W, P, S. Дайте названия выбранных в качестве примеров катионов и анионов.
- 7.29. Для атома В ($Z = 5$) эффективный заряд ядра $Z_{эф}$ имеет следующие значения по отношению к электронам разных уровней и подуровней: 4,68 – $1s$; 2,58 – $2s$; 2,42 – $2p$. Поясните причины понижения величины $Z_{эф}$ при переходе от $1s$ - к $2s$ -орбитали и более высокого значения $Z_{эф}$ для $2s$ -орбитали по сравнению с $2p$ -орбиталью.
- 7.30. Сопоставьте значения $Z_{эф}$, выраженные по отношению к $3s$ - и $3p$ -орбиталям, для следующих элементов:

	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$3s$	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76
$3p$	4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76

Определите разность значений $Z_{\text{эф}}(3p) - Z_{\text{эф}}(3s)$ для каждого из указанных элементов, выявите общую тенденцию изменения этой разности у элементов в периоде и объясните причину, благодаря которой она проявляется.

- 7.31. Проанализируйте характер изменения атомных радиусов элементов следующих групп:

Элементы VIA группы	O	S	Se	Te	Элементы VIB группы:	Cr	Mo	W
$r_a, \text{нм}$	0,066	0,104	0,114	0,143	$r_a, \text{нм}$	0,125	0,136	0,137

Объясните причину некоторого различия характера изменения радиусов атомов элементов VIA и VIB групп.

- 7.32. Проведите аналогичный анализ для элементов VA группы

Элементы	N	P	As	Sb	Bi
$r_a, \text{нм}$	0,055	0,111	0,125	0,145	0,155

Вычислите относительное приращение атомных радиусов для каждой пары элементов при переходе от одного из них к другому (более тяжелому). Объясните непоследовательный характер приращений атомных радиусов с учетом положения элементов в периодической таблице. Сформулируйте вывод о том, как проявляется вторичная периодичность свойств элементов в VA группе.

- 7.33. Известны значения энергий ионизации Mg: $E_{и1} = 7,64$, $E_{и2} = 15,03$ и $E_{и3} = 80,12$ эВ. Вычислите значения энергий ионизации Mg в кДж/моль. Объясните, почему значения $E_{и1}$ и $E_{и2}$ относительно близки между собой, но значение $E_{и3}$ существенно отличается от них.

- 7.34. Проанализируйте значения $E_{и1}$ для элементов IIA и IIIA групп:

Элементы IIA группы	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$E_{и1}, \text{кДж/моль}$	899	737	590	549	503
Элементы IIIA группы	B	Al	Ga	In	Tl
$E_{и1}, \text{кДж/моль}$	801	577	579	559	590

Определите общую тенденцию изменения энергии ионизации элементов в группах. Обратите внимание на то, что последовательность изменения $E_{и1}$ у элементов IIIA группы проявляет более сложный характер, чем у элементов IIA группы. Объясните причину такого различия.

- 7.35. Проанализируйте значения $E_{и1}$ для элементов 3-го периода:

Элементы	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$E_{и1}, \text{кДж/моль}$	496	737	577	786	1011	1000	1255	1521

Выявите общую тенденцию изменения энергии ионизации у элементов в периоде. Объясните, почему отклонения от общей тенденции явно проявляются у Al и S. Почему у Ar самое высокое значение $E_{и1}$ среди элементов, относящихся к данному периоду?

7.36. Известны значения энергий ионизации в кДж/моль для Na, Mg и Al:

	$E_{и1}$	$E_{и2}$	$E_{и3}$	$E_{и4}$
Na	496	4563	6910	9540
Mg	737	1450	7731	10542
Al	577	1816	2744	11575

Дайте оценку предела ионизации атомов каждого элемента, выше которого этот процесс становится энергетически невыгодным. Результаты сравните с электронными конфигурациями атомов указанных элементов и определите те электроны, которые участвуют в процессе ионизации.

7.37. Сродство к электрону фтора характеризуется величиной $E_{и1}(F) = 3,40$ эВ. Вычислите энтальпию реакции $F(r) + e^-(r) \rightarrow F^-(r)$.

7.38. Известны значения энергии сродства к электрону E_e элементов третьего периода.

Элементы	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E_e , эВ	0,55	-0,4	0,44	1,39	0,75	2,08	3,62	-1,0

Какова общая тенденция изменения сродства к электрону элементов в периоде? Выявите те значения E_e , которые выпадают из общей зависимости, и объясните причину кажущихся аномалий.

7.39. Приведены значения E_e для элементов VI группы.

Элементы	O	S	Se	Te
E_e , эВ	1,46	2,08	2,02	1,97

Какова общая тенденция изменения сродства к электрону элементов в группе? Почему из общей зависимости выпадает величина E_e кислорода (как и многих других элементов второго периода)?

7.40. Ограничившись только информацией о положении элементов в периодической таблице, расположите в последовательности возрастания электроотрицательности χ следующих элементов: Cl, P, Mg, Cs, O.

7.41. Сделайте оценку относительной полярности химических связей Э—Н в соединениях NH_3 , H_2O , HF , где Э = N, O, F.

7.42. Вычислите степени окисления элементов, символы которых набраны жирным шрифтом, в следующих соединениях и многоатомных ионах: $H_4P_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_8$, $K_4[Fe(CN)_6]$, SnF_8^{4-} , $S_2O_7^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

7.43. Для каждого элемента 3-го периода приведите значение максимальной положительной степени окисления и возможной отрицательной степени окисления. Покажите, как изменяется устойчивость той и другой степеней окисления у элементов в периоде.

7.44. На примере элементов IIIA, IVA и VA групп покажите, как изменяется устойчивость положительных и возможных отрицательных степеней окисления у элементов сверху вниз в каждой группе.

- 7.45. Проведите анализ устойчивости степеней окисления d -элементов первого переходного ряда. Покажите, как изменяется устойчивость максимальной положительной степени окисления элементов от Sc до Zn. Какие из этих элементов образуют в водных растворах ионы типа $M^{2+}_{(p)}$ и $M^{3+}_{(p)}$?
- 7.46. Проведите анализ устойчивости степеней окисления d -элементов VB, VIB и VIIB групп. Перечислите степени окисления V, Cr и Mn и определите те из них, которые являются наиболее устойчивыми. То же самое выполните со степенями окисления Nb, Mo, Tc и Ta, W и Re. Сопоставьте наиболее устойчивые степени окисления всех перечисленных элементов. Сделайте общий вывод относительно изменения устойчивости максимальных степеней окисления d -элементов в группах периодической таблицы.
- 7.47. Руководствуясь положением элементов в периодической таблице, сделайте прогноз относительно последовательности изменения восстановительных свойств ионов: Cl^- , Br^- , I^- .
- 7.48. Сделайте прогноз относительно последовательности изменения окислительной способности d -элементов VIB группы, присутствующих в растворе (при $pH > 8$) в виде ионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} .
- 7.49. На рис. 7.7 приведен фрагмент периодической таблицы, в котором указаны типичные оксиды некоторых элементов и соответствующие им значения ΔH_f° и ΔG_f° . Используя значения ΔH_f° , установите общую тенденцию изменения устойчивости при низких температурах оксидов элементов 5-го периода (от Rb до Xe). При решении задачи можно руководствоваться рекомендациями, содержащимися в разделе 5.9.
- 7.50. Проведите аналогичный анализ устойчивости оксидов элементов IIIA группы. Выявите общую тенденцию изменения устойчивости оксидов элементов одной группы. Объясните, почему основные зависимости, характеризующие изменение свойств элементов и их соединений в группах периодической таблицы, обычно не распространяются на элементы второго периода.
- 7.51. Сопоставьте по кислотно-основным свойствам гидроксиды элементов в разных степенях окисления: $Cr(OH)_2$, $CrOOH$, H_2CrO_4 (гидроксиды металла) и H_2SO_3 , H_2SO_4 (гидроксиды неметалла). Сформулируйте выводы относительно того, как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов металлов и неметаллов при повышении их степеней окисления.
- 7.52. На рис. 7.7 показаны оксиды, характерные для s - и p -элементов. На примере элементов 4-го периода (от K до Br) покажите, какие пары оксидов могут взаимодействовать между собой с образованием солеобразных соединений.
- 7.53. Используя правило Полинга и учитывая электроотрицательности элементов, дайте оценку относительной силы следующих оксокислот: HIO , HIO_3 , HIO_4 , HNO_3 , $HMnO_4$, HNO_2 .
- 7.54. Расположите аквакислоты $Fe(OH_2)_6^{2+}$, $Mg(OH_2)_6^{2+}$, $Be(OH_2)_4^{2+}$ в последовательности повышения их кислотных свойств.

Химическая связь

8.1. Природа химической связи и свойства веществ

Когда атомы объединяются и образуют соединения, то между ними возникают химические связи. Природа химических связей многообразна и трудно поддается краткому описанию. Обычно полагают, что *химическая связь — это силы, которые удерживают два или большее число атомов вместе и заставляют их функционировать как единую группу*. Стабильность такой группы атомов определяется тем, насколько ее образование позволило понизить энергию по сравнению с индивидуальными атомами. Энергетический уровень многоатомной системы определяется балансом сил отталкивания между частицами с зарядами одинакового знака (электроны — электроны, ядра — ядра) и сил притяжения между частицами с зарядами разного знака (электроны — ядра). Обычно наибольший вклад в образование химических связей вносят электроны внешних оболочек атомов (валентные электроны).

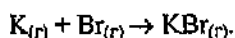
Образование химической связи между атомами приводит к существенному перераспределению электронной плотности в области химической связи по сравнению со свободными атомами, если допустить их сближение на расстояние связи.

Атомы при образовании химических связей отдают и присоединяют или объединяют часть электронов. В зависимости от вариантов этих взаимодействий можно выделить по крайней мере три основных типа химических связей: *ионную, ковалентную и металлическую*. Для объяснения их природы предложено значительное число самых различных теорий. Но в конечном итоге связь между ионами или атомами в молекулах или конденсированных фазах сводится к электрическим кулоновским (электростатическим) взаимодействиям. Однако не следует забывать, что распределение электронного заряда между атомами при образовании между ними химической связи возможно предсказать лишь с учетом законов квантовой механики.

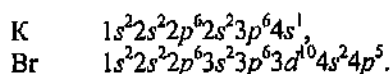
Ионная связь. Образуется за счет полной передачи одного или нескольких электронов между атомами. Атом, отдающий электрон (электроны), становится катионом, а атом, принимающий электрон (электроны), — анионом. Ионная связь возникает как результат электростатических сил притяжения между противоположно заряженными ионами.

Ионная связь характерна для соединений элементов, атомы которых имеют большое различие значений электроотрицательности, например, она возникает между атомами щелочных металлов (электроположительные элементы) и галогенов (электроотрицательные элементы).

В качестве конкретного примера рассмотрим образование соединения KBr (в газовой фазе).

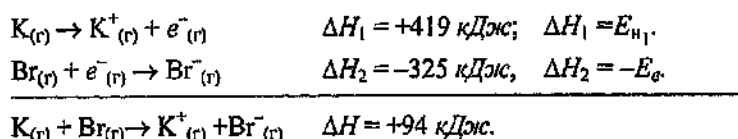


Соединение KBr более стабильно, чем группа из свободных атомов K и Br. Объяснение этому факту будем искать, начиная с оценки устойчивости электронных конфигураций атомов калия и брома.



Атом калия характеризуется низкими значениями первой энергии ионизации и сродства к электрону. Он стремится отдать $4s^1$ электрон, что позволяет ему приобрести устойчивую электронную конфигурацию [Ar]. Для атома брома, наоборот, характерны высокие значения энергии ионизации и сродства к электрону, и он принимает электрон, а его электронная конфигурация становится также более устойчивой, соответствующей [Kr]. Таким образом, формируются ионы K^+ и Br^- , которые должны испытывать взаимное притяжение.

Рассмотрим изменение энтальпии ΔH в ходе процессов образования ионов K^+ и Br^- и затем ионной пары K^+Br^- .



Положительное значение ΔH свидетельствует о том, что процесс образования ионов является эндотермическим. Выигрыша энергии не происходит.

Следующим процессом является объединение ионов $K^+_{(r)}$ и $Br^-_{(r)}$ в ионную пару $K^+Br^-_{(r)}$. Потенциальную энергию взаимодействия между катионом и анионом в вакууме E_n определяют с помощью закона Кулона:

$$E_n = \frac{Q_k \cdot Q_a}{4\pi \epsilon_0 r} = 2,31 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{нм} \cdot \frac{Q_k \cdot Q_a}{r}, \quad (8.1a)$$

где Q_k и Q_a – заряды катиона и аниона, ϵ_0 – электрическая постоянная; r – расстояние между ядрами катиона и аниона, нм.

Если ионы взаимодействуют в той или иной среде, например в растворе, то потенциальная энергия их взаимодействия определяется уравнением

$$E_n = \frac{Q_k \cdot Q_a}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (8.1b)$$

где ϵ_r – относительная диэлектрическая постоянная среды. Она показывает, во сколько раз сила взаимодействия между зарядами Q_k и Q_a в данной среде меньше, чем в вакууме.

Кривая потенциальной энергии, т.е. зависимость потенциальной энергии E_n от r , для ионной пары K^+A^- в общем виде выражается графиками, приведенными на рис. 8.1.

Если бы ионы представляли собой точечные заряды и испытывали бы только притяжение друг к другу, то потенциальная энергия их взаимодействия выразилась бы кривой I. Но между ионами возникают также силы отталкивания, связанные с взаимодействием электронов сближающихся ионов. При сильном сближении ионов дополнительно начинают проявляться силы отталкивания ядер, что в целом выражается кривой II. Суммируя кривые I и II, получаем кривую III, на которой проявляется минимум потенциальной энергии, соответствующий расстоянию r_0 между центрами ионов.

Если представить ионы в виде несжимаемых шариков, то величину r_0 можно вычислить, суммируя ионные радиусы взаимодействующих ионов.

Для ионной пары K^+Br^- $r_0 = 0,329$ нм, т.к. $r_{K^+} = 0,133$ нм и $r_{Br^-} = 0,196$ нм. Подставим это значение в уравнение (8.1) и вычислим величину $E_n(K^+Br^-)$.

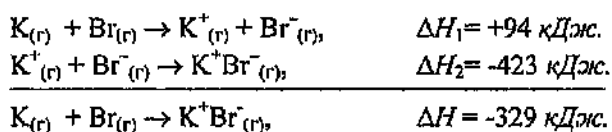
$$E_n(K^+Br^-) = 2,31 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{нм} \cdot \frac{(+1) \cdot (-1)}{0,329 \text{ нм}} = -7,02 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Отрицательный знак величины E_n указывает на то, что между ионами действует сила притяжения и объединение ионов приводит к понижению энергии.

Определим энтальпию образования 1 моль ионных пар K^+Br^- из $K^+_{(г)}$ и $Br^-_{(г)}$.

$$\Delta H(K^+_{(г)} + Br^-_{(г)}) = E_n \cdot N_A = (-7,02 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = -423 \text{ кДж/моль}.$$

Завершим вычисление ΔH образования K^+Br^- из $K^+_{(г)}$ и $Br^-_{(г)}$.



Таким образом, стабильность частиц $K^+Br^-_{(г)}$ обусловлена понижением энергии при их образовании по сравнению с группами $K_{(г)} + Br_{(г)}$. В качественном отношении вывод вполне правильный. Но данный расчет не учитывает полный цикл превращения от $K_{(к)}$ и $Br_{2(ж)}$ до $KBr_{(к)}$. Мы рассмотрим его несколько позднее (см. раздел 8.2).

При выполнении расчета сделано также допущение о точечных зарядах ионов, сосредоточенных в их центрах. На самом деле ионы – объемные частицы и заряд их рассредоточен в пространстве. Более того, квантовая механика указывает на невозможность точного определения координаты (r_0) и импульса (p) малых частиц (принцип неопределенности Гейзенберга). Хотя бы потому, что ядра ионов сохраняют колебательное движение, энергия ионной пары оказывается несколько выше минимума на кривой потенциальной энергии (см. рис.8.1, кривая III). Это подтверждается величиной энергии E_0 , которая требуется для разрыва химической связи. Соответственно реальное значение r_0 несколько отличается от указанного на рис. 8.1 из-за несимметричности кривой III.

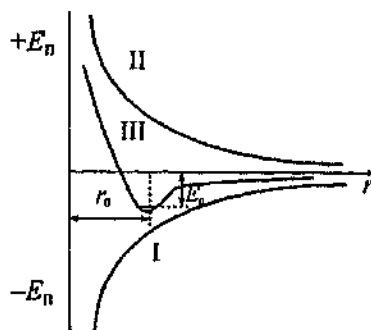
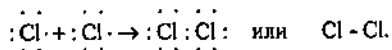


Рис.8.1. Кривые потенциальной энергии образования ионной пары K^+A^-

Ковалентная связь. Характерна для соединений неметаллов. Молекулы с ковалентной связью могут образовывать атомы одного и того же элемента, например H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 и другие.

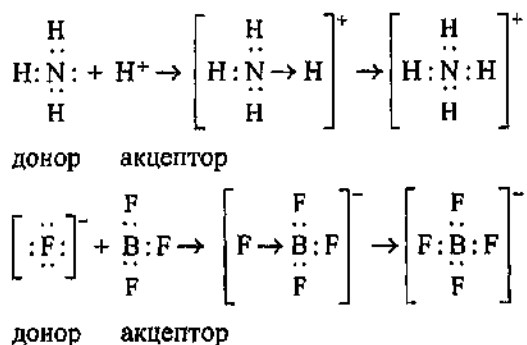
Одну из первых методик для описания ковалентных связей предложил Г. Льюис (публикация в 1923 г.). Применим его методику для рассмотрения ковалентной связи в молекулах H_2 и Cl_2 .



В данных примерах ковалентная связь между атомами образуется за счет общей электронной пары, в которую каждый из двух атомов поставляет по одному электрону.

Возможен иной путь образования связи. Один атом представляет для образования связи пару электронов, а другой – принимает её. Первый атом называют *донором* электронов, а второй – *акцептором*. Поэтому такую связь часто называют *донорно-акцепторной связью*. Результатом взаимодействия атомов становится общая электронная пара, что характерно для ковалентной связи. От нормальной ковалентной связи её отличает только путь появления электронов связи. Такая связь имеет и другое название – *координационная ковалентная связь*. Представления о координационной связи широко используется при рассмотрении координационных (комплексных) соединений.

Приведем п р и м е р ы образования координационных связей.



Химическая связь между двумя атомами изображают парой общих электронов. Координационную связь можно изобразить также стрелкой, которая указывает направление передачи пары электронов.

Структуры Льюиса, несмотря на их наглядность, не дают представления о природе сил, связывающих атомы при образовании между ними ковалентных связей. Развитие теории химической связи привело к появлению и совершенствованию новых методов. Выделим из них *метод валентных связей* (МВС) и *метод молекулярных орбиталей* (ММО). Оба они являются приближенными методами, но даже в своих простейших вариантах позволяют получить полезную и достаточно наглядную информацию о различных характеристиках химической связи.

Согласно МВС атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность, а связь между двумя атомами образуется в результате перекрывания атомных орбиталей их валентного уровня. В месте перекрывания орбиталей увеличивается электронная плотность, т.е. возрастает отрицательный заряд, к которому притягиваются ядра взаимодействующих атомов. Каждая связь включает в себя два электрона с противоположными спинами. Поэтому можно говорить, что связь осуществляется через электронную пару.

В соответствии с ММО молекула представляется новой структурой по сравнению с атомами. Она включает в себя два или большее число ядер и электроны, которые распределяются по *молекулярным орбиталям*. На каждой молекулярной орбитали может быть максимально два электрона с противоположными спинами, и в двухатомной молекуле электроны, находящиеся на молекулярных орбиталях, принадлежат обоим ядрам.

Ни один из этих методов не является универсальным. Их применение определяется практической целесообразностью. Используется тот метод, который дает в конкретном случае больше полезной информации.

Переходя к рассмотрению ковалентной связи с позиций энергии взаимодействия частиц внутри молекулы, обратимся к ММО, который в этом случае является более информативным, чем МВС.

В качестве исходного объекта для обсуждения выберем молекулу H_2 . Индивидуальные атомы H имеют атомные орбитали $1s$, волновые функции которых обозначим Ψ_A и Ψ_B . При образовании молекулы H_2 две атомные орбитали $1s$ атомов A и B преобразуются в две молекулярные орбитали Ψ_{AB} . Математическая процедура такого преобразования достаточно сложна, но качественные выводы можно получить, используя приближенный метод *линейной комбинации атомных орбиталей* (ЛКАО). Согласно этому методу комбинация двух волновых функций Ψ_A и Ψ_B осуществляется в двух вариантах, а именно: 1) когда знаки волновых функций одинаковы; 2) когда знаки волновых функций разные. В итоге получаются две различные по характеру молекулярные орбитали. Рассмотрим идею линейной комбинации атомных орбиталей (АО) более подробно.

В случае одинаковых знаков Ψ_A и Ψ_B их линейная комбинация выражается уравнением

$$\Psi_{AB} = N(C_1\Psi_A + C_2\Psi_B), \quad (8.2)$$

где Ψ_{AB} – волновая функция молекулярной орбитали; N – константа нормирования, гарантирующая, что в целом вероятность нахождения электрона в пространстве равна единице; C_1 и C_2 – коэффициенты, показывающие вклад каждой атомной орбитали в молекулярную орбиталь и обеспечивающие минимум энергии молекулы.

Если связь образуют два одинаковых атома, как например в молекуле H_2 , то $C_1 = C_2$. Ставя задачу получить качественный результат, можно принять $C_1 = C_2 = 1$. Уравнение (8.2) приходит к более простому виду:

$$\Psi_{AB} = N(\Psi_A + \Psi_B). \quad (8.3)$$

В итоге такой комбинации АО получается *связывающая молекулярная орбиталь* Ψ_{AB} .

Для понимания природы сил взаимодействия необходимо оценить распределение вероятности нахождения электрона в пространстве молекулы. Эта вероятность пропорциональна квадрату волновой функции

$$\Psi_{AB}^2 = N^2(\Psi_A + \Psi_B)^2 = N^2(\Psi_A^2 + 2\Psi_A \cdot \Psi_B + \Psi_B^2). \quad (8.4)$$

Величины Ψ_A^2 и Ψ_B^2 характеризуют вероятность нахождения электронов соответственно на атомах А и В (в обособленном состоянии), а величина $2\Psi_A \Psi_B$, или интеграл перекрывания, – вероятность нахождения электронов в пространстве между ядрами атомов (связывающая область). Соответственно понижается вероятность нахождения электронов в пространстве вне химической связи (несвязывающая область). Поскольку в пространстве между атомами происходит «сгущение электронного облака», то к нему притягиваются ядра обоих атомов. Взаимное притяжение между ними приводит к понижению потенциальной энергии молекулы по сравнению с индивидуальными атомами. Кинетическая энергия электронов, участвующих в образовании химической связи, несколько повышается, но общее понижение энергии системы при образовании связи сохраняется. Чем больше интеграл перекрывания, тем прочнее связь.

Кривая потенциальной энергии как функция расстояния между атомами Н при образовании молекулы H_2 показана на рис. 8.2 (кривая I).

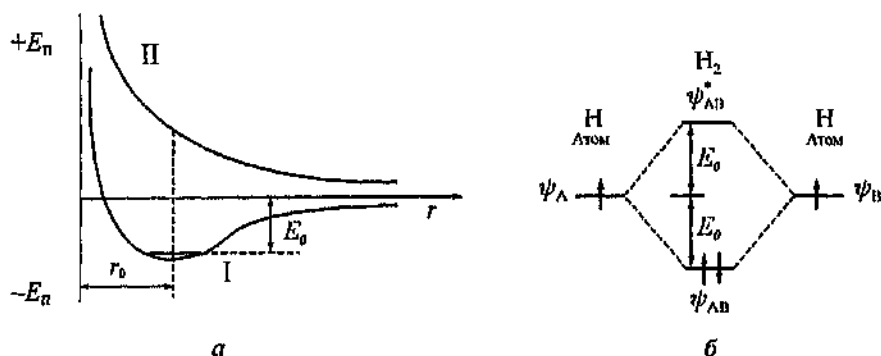


Рис. 8.2. Взаимодействие атомов Н + Н с образованием молекулы H_2 : а – кривые потенциальной энергии: I – образование связывающей молекулярной орбитали (Ψ_{AB}); II – образование разрыхляющей молекулярной орбитали (Ψ_{AB}^*); б – диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей в молекуле H_2

Наиболее прочная связь между атомами Н, или минимум энергии молекулы H_2 , достигается, когда расстояние между ядрами атомов водорода становится равным r_0 . Величину r_0 принимают за длину связи в молекуле H_2 .

Второй вариант линейной комбинации волновых функций $\Psi_A + \Psi_B$, имеющих разные знаки, выражается уравнением

$$\Psi_{AB}^* = N[\Psi_A + (-\Psi_B)] = N(\Psi_A - \Psi_B). \quad (8.5)$$

Волновые функции гасят друг друга. Притяжения между атомами нет и соответствующая кривая потенциальной энергии отражает противоположную тенденцию – усиливающееся при сближении атомов отталкивание между ними (см. рис. 8.2, а, кри-

вая Π). Энергия молекулы возрастает по сравнению с индивидуальными атомами. Образуется *разрыхляющая молекулярная орбиталь* $\Psi_{\text{ав}}^*$.

Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей (МО) в молекуле H_2 показана на рис. 8.2,б.

Связывающая МО $\Psi_{\text{ав}}$ по энергии располагается ниже атомных орбиталей $\Psi_{\text{А}}$ и $\Psi_{\text{В}}$. Выигрыш энергии составляет E_0 . Разрыхляющая МО $\Psi_{\text{ав}}^*$, наоборот, располагается выше атомных орбиталей на величину E_0 . Стабильность молекулы определяется тем, как оба типа МО заполнены электронами. В первую очередь электроны поступают на более низкие по энергии МО (не более двух электронов с противоположными спинами на каждой МО). Чем больше число электронов на связывающих МО и меньше на разрыхляющих МО, тем прочнее молекула.

При комбинации двух $1s$ -АО образуется базисная серия из двух МО (связывающей и разрыхляющей). На основе ее можно рассмотреть возможность образования таких частиц, как H_2^+ , H_2 , He_2^+ и He_2 . В ионе H_2^+ единственный электрон заполнит связывающую МО, что свидетельствует о стабильности такой частицы. Действительно, ион H_2^+ существует. С позиций МВС объяснить его образование затруднительно.

При образовании молекулы H_2 уже два электрона поступают на связывающую МО. Такая молекула должна быть более устойчива, чем ион H_2^+ . В рамках ММО существует понятие *порядка связи*. В двухатомных молекулах порядок связи выражается как $1/2$ от разности между числом электронов на связывающих ($n_{\text{св}}$) и разрыхляющих ($n_{\text{разр}}$) МО.

$$\text{Порядок связи} = 1/2 (n_{\text{св}} - n_{\text{разр}}).$$

Отсюда порядок связи в ионе H_2^+ равен $1/2$, а в молекуле H_2 он равен 1. С увеличением порядка связи устойчивость молекулы или иона возрастает.

При образовании иона He_2^+ два электрона поступают на связывающую МО, а один – на разрыхляющую МО. Порядок связи равен $1/2$, т.е. система должна проявлять устойчивость. Ион He_2^+ обнаружен спектроскопическим путем. Однако молекула He_2 неустойчива, т.к. для нее порядок связи равен нулю.

Двухатомные молекулы, построенные атомами элементов второго периода, имеют базисную серию из восьми МО. Более подробному рассмотрению таких молекул с позиций ММО специально посвящен один из последующих разделов (см. раздел 8.4).

Прочность ковалентной связи количественно выражают *энергией связи*. *Энергия связи* $E_{\text{св}}$ – это средняя энергия, необходимая для разрыва связей (при $T = 0 \text{ К}$) в 1 моль молекул вещества.

Так, в молекуле CH_4 четыре связи С–Н. Для того чтобы разорвать химические связи в $\text{CH}_{4(\text{г})}$, взятом в количестве 1 моль, т.е. разложить метан на атомы С и Н, необходимо затратить (ввести в систему) энергию в количестве 1652 кДж. Очевидно, такое же количество энергии высвободится (выделится из системы) при соединении 1 моль $\text{C}_{(\text{г})}$ и 4 моль $\text{H}_{(\text{г})}$, когда образуется 1 моль $\text{CH}_{4(\text{г})}$. Поскольку в молекуле CH_4 четыре связи, то средняя энергия, приходящаяся на одну связь, составит

$$E_{\text{св}} = \frac{1652 \text{ кДж}}{4} = 413 \text{ кДж / моль}.$$

Согласно методу валентных связей между двумя атомами в молекуле могут образовываться *одинарные, двойные или тройные* связи, например C—C, C=C, C≡C. Чем выше кратность связи, тем, больше общая энергия связи между атомами. Но повышение энергии связи не всегда соответствует росту ее кратности. Отклонения могут быть в любую сторону. Сказанное проиллюстрируем примерами:

	C—C	C=C	C≡C	O—O	O=O
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	348	612	839	146	497

Средние значения энергии связи для некоторых пар атомов приведены в табл.8.1.

Т а б л и ц а 8.1. Средние значения энергии связи $E_{\text{св}}$, кДж/моль

Вид связи	$E_{\text{св}}$	Вид связи	$E_{\text{св}}$	Вид связи	$E_{\text{св}}$	Вид связи	$E_{\text{св}}$
H—H	436	C—C	348	N—N	163	Si—Si	225
H—C	413	C=C	612	N=N	420	Si—O	452
H—N	390	C≡C	839	N≡N	946	P—P	200
H—O	465	C—N	305	N—O	157	S—S	266
H—F	565	C—O	360	N—F	270	S—F	327
H—Cl	430	C=O	743	N—Cl	200	S—Cl	255
H—Br	365	C—S	259	N—Br	245	S—Br	220
H—I	295	C—F	485	O—O	146	F—F	155
H—Si	318	C—Cl	338	O=O	497	Cl—Cl	240
H—P	322	C—Br	276	O—F	190	Br—Br	193
H—S	340	C—I	240	O—Cl	205	I—I	150

Имеется корреляция между энергией связи и длиной связи $r_{\text{св}}$. Как уже отмечалось ранее (см. рис. 8.2,а), длина связи соответствует среднему расстоянию между ядрами атомов (в условиях колебаний атомов) при минимуме энергии молекулы. Обычно, чем выше энергия связи, тем меньше ее длина. Повышение кратности связи приводит к уменьшению длины связи. Значения $r_{\text{св}}$ приведены в табл.8.2.

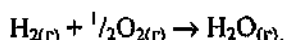
Значения энергии связей можно использовать для оценки энтальпии реакции ΔH . Вычисления проводят в соответствии с соотношением

$$\Delta H = \sum n E_{\text{св}}(\text{реагенты}) - \sum m E_{\text{св}}(\text{продукты}). \quad (8.6)$$

Т а б л и ц а 8.2. Длины связей $r_{\text{св}}$, нм

Вид связи	$r_{\text{св}}$	Вид связи	$r_{\text{св}}$	Вид связи	$r_{\text{св}}$	Вид связи	$r_{\text{св}}$
H—H	0,074	H—F	0,092	C—C	0,154	C—Cl	0,177
H—C	0,110	H—Cl	0,127	C=C	0,134	C—Br	0,214
H—N	0,101	H—Br	0,141	C≡C	0,120	C—I	0,221
H—O	0,096	H—I	0,160	C—O	0,143	F—F	0,144
H—Si	0,148	N≡N	0,109	C=O	0,122	Cl—Cl	0,199
H—S	0,134	O=O	0,121	C—F	0,134	I—I	0,267

В качестве примера рассмотрим реакцию



Выпишем из табл.8.1 необходимые для вычислений значения энергии связей с учетом их кратности:

	$\text{H}-\text{H}$	$\text{O}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
$E_{\text{св}}$:	495 кДж/моль Н-Н	497 кДж/моль О=О	465 кДж/моль Н-О

Каждое значение $E_{\text{св}}$ дано в расчете на 1 моль связей определенного вида. Используя значения $E_{\text{св}}$, вычислим величину ΔH реакции.

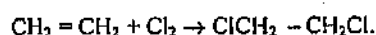
$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum n E_{\text{св}}(\text{реагенты}) - \sum m E_{\text{св}}(\text{продукты}) = \\ &= 1 \text{ моль } \text{H}_2 \cdot \frac{1 \text{ моль } \text{H}-\text{H}}{1 \text{ моль } \text{H}_2} \cdot 436 \text{ кДж/моль } \text{H}-\text{H} + \frac{1}{2} \text{ моль } \text{O}_2 \cdot \frac{1 \text{ моль } \text{O}=\text{O}}{1 \text{ моль } \text{O}_2} \times \\ &\times 497 \text{ кДж/моль } \text{O}=\text{O} - 1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{2 \text{ моль } \text{H}-\text{O}}{1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}} \cdot 465 \text{ кДж/моль } \text{H}-\text{O} = -246 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Подставляя значения $E_{\text{св}}$ в уравнение (8.6), учитывали как стехиометрические коэффициенты перед соответствующими веществами в уравнении реакции, так и число связей данного вида в конкретном соединении. Так, в молекуле H_2O две связи Н-О и поэтому использован коэффициент пересчета 2 моль Н-О / 1 моль H_2O . В результате вычисления получено значение $\Delta H = -246$ кДж. Действительное значение $\Delta H_f[\text{H}_2\text{O}_{(g)}] = -242$ кДж/моль.

Некоторое различие между вычисленным и реальным значениями ΔH свидетельствует о приближенном характере расчетов. Не учитывается изменение объема или давления газов в ходе реакции, на основе которой проведены расчеты. Не принимаются во внимание влияние других атомов молекулы (в сложных по составу молекулах) и возможные межмолекулярные взаимодействия.

Применение данного метода ограничивается газообразными молекулами.

Пример 8.1. Вычислим энтальпию реакции получения дихлорэтана:



Решение. Выпишем из табл.8.1 значения $E_{\text{св}}$, кДж/моль связей:

	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{Cl}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{Cl}$
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	413	614	239	347	339

Вычислим значение ΔH реакции с помощью уравнения (8.6).

$$\Delta H = \sum n E_{\text{св}}(\text{реагенты}) - \sum m E_{\text{св}}(\text{продукты}) =$$

$$\begin{aligned}
&= 1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \left(\frac{4 \text{ моль } \text{C}-\text{H}}{1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4} \cdot 413 \text{ кДж / моль } \text{C}-\text{H} + \frac{1 \text{ моль } \text{C}=\text{C}}{1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4} \cdot 614 \text{ кДж / моль } \text{C}=\text{C} \right) + \\
&+ 1 \text{ моль } \text{Cl}_2 \cdot \left(\frac{1 \text{ моль } \text{Cl}-\text{Cl}}{1 \text{ моль } \text{Cl}_2} \cdot 239 \text{ кДж / моль } \text{Cl}-\text{Cl} \right) - 1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \frac{4 \text{ моль } \text{C}-\text{H}}{1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2} \times \\
&\times 413 \text{ кДж / моль } \text{C}-\text{H} + \frac{2 \text{ моль } \text{C}-\text{Cl}}{1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2} \cdot 339 \text{ кДж / моль } \text{C}-\text{Cl} + 1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \times \\
&\times \frac{1 \text{ моль } \text{C}-\text{C}}{1 \text{ моль } \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2} \cdot 347 \text{ кДж / моль } (\text{C}-\text{C}) = -172 \text{ кДж}.
\end{aligned}$$

Одним из путей проверки правильности проведенных вычислений является соответствие единиц СИ вычисленной величины тем единицам, в которых она должна выражаться. В данном случае энергия выражается в кДж. Соответствие достигнуто.

Полярная связь. Обсуждение природы ковалентной связи проведено на примере молекулы H_2 , которая образована атомами с одинаковыми значениями электроотрицательности χ . Но если в молекулу входят атомы, характеризующиеся разными значениями χ , то между ними образуется полярная ковалентная связь.

Рассмотрим молекулу HF. Электроотрицательности входящих в ее состав атомов имеют следующие значения: $\chi_{(\text{H})} = 2,2$ и $\chi_{(\text{F})} = 4,0$. Значения χ выше для фтора. Атом F в молекуле смещает в свою сторону общую электронную пару. На обоих атомах появляются частичные заряды δ^+ и δ^- , которые равны между собой по величине и противоположны по знаку:



Пространственное разделение зарядов в молекуле HF свидетельствует о ее полярности. Энергетические диаграммы МО способны отражать полярность молекул. На рис.8.3 приведен фрагмент энергетической диаграммы для молекулы HF.

Упростив характер взаимодействия, примем, что из общего числа электронов атомов H ($1s^1$) и F ($1s^2 2s^2 2p^5$) в образовании МО участвуют только по одному электрону от каждого атома, $1s$ и $2p$ соответственно. Энергия этих электронов не одинакова, что выражено на диаграмме разными положениями АО для атомов H и F.

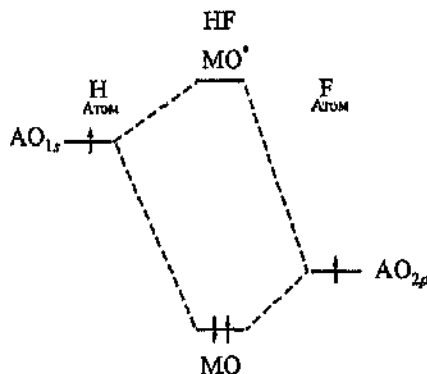


Рис.8.3. Фрагмент энергетической диаграммы МО для молекулы HF

Связывающая МО, на которой размещены электроны, ниже по энергии, чем АО индивидуальных атомов, и понижение энергии HF по сравнению с энергией свободных атомов H и F отражает стабильность молекулы. Особенность приведенной диаграммы состоит в том, что связывающая МО ближе по энергии к АО фтора, чем к АО водорода. Это свидетельствует о повышении вероятности нахождения электронов связи вблизи атома F. Следовательно, на атоме F должен появиться избыточный отрицательный заряд, а на атоме H – избыточный положительный заряд.

Если полярную молекулу HF поместить в электрическое поле, то она будет ориентирована относительно его полюсов, что отражает наличие у такой молекулы *дипольного момента*.

Дипольный момент μ является мерой полярности молекул. Величину дипольного момента определяют по формуле

$$\mu = q \cdot r,$$

где q – частичный заряд на атоме, $+\delta$ или $|\delta|$, Кл; r – расстояние между зарядами, м.

Допустим, что в молекуле HF ионная связь, т.е. на атомах H и F сосредоточены заряды $+1$ и -1 , соответственно. Заряды ионов кратны заряду электрона ($1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл). Расстояние между зарядами в молекуле HF равно $9,17 \cdot 10^{-11}$ м. Зная эти величины, можно вычислить значение μ такой гипотетической молекулы.

$$\mu = q \cdot r = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 9,20 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 1,47 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Общепринято выражать дипольные моменты полярных молекул в *дебаях*, D. Принято, что $1D = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Отсюда

$$\mu = 1,47 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м} / 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} \cdot D^{-1} = 4,40 D.$$

Величина $\mu = 4,40 D$ характеризует дипольный момент молекулы HF при условии, что химическая связь в ней оказалась бы чисто ионной. В действительности μ (HF) = $1,83 D$. Сопоставление этих величин позволяет вычислить «долю ионности связи» в молекуле HF или, лучше сказать, *частичный ионный характер* связи.

$$\text{Ионный характер связи} = \frac{1,83 D \cdot 100}{4,40 D} = 41,6 \, \%.$$

Таким путем можно оценить ионный характер связи в молекулах других галогеноводородов (H Hal). Необходимые для расчетов значения r и μ приведены ниже.

H Hal	HF	HCl	HBr	HI
$r, \text{ нм}$	0,092	0,127	0,141	0,160
μ, D	1,83	1,10	0,78	0,38

Пример 8.2. Проведем оценку ионного характера связи в молекуле HI.

Решение. Вычислим значение μ для гипотетической молекулы HI, имеющей ионный характер связи.

$$\mu = q \cdot r = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1,60 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,56 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

или

$$\mu = 2,56 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м} / 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} \cdot D^{-1} = 7,7 D.$$

Фактическое значение $\mu(\text{HI}) = 0,38 D$.

$$\text{Ионный характер связи} = \frac{0,38D \cdot 100}{7,7D} = 4,9 \%$$

Металлическая связь. В отличие от ионной и ковалентной связей она образуется за счет делокализованных валентных электронов. По крайней мере, часть электронов относительно свободно перемещается в объеме металлических тел, что объясняет высокую электропроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск металлов.

В качестве примера элементов из класса металлов рассмотрим литий. Щелочные металлы, включая Li, могут образовывать в газовой фазе двухатомные молекулы. Молекулы Li_2 характеризуются длиной связи 0,267 нм и энергией связи 110 кДж/моль. В металле, $\text{Li}_{(к)}$ или $\text{Li}_{(г)}$, длина связи увеличивается до 0,303 нм, но несмотря на это, энергия связи повышается до 162 кДж/моль. На первый взгляд такой результат представляется парадоксальным. Однако его можно объяснить, если допустить, что каждый атом Li в металле образует не одну, а несколько связей, и поэтому возможен существенный рост энергии связи, несмотря на некоторое увеличение расстояния между атомами.

Установлено, что каждый атом щелочного металла отдает для образования связи только один электрон, ns^1 . Следовательно, каждый электрон в металле должен осуществлять связь между многими атомами (катионами). Строение металлов способствует этому. Кристаллические решетки металлов формируются по принципу плотнейшей упаковки шаров, что увеличивает число ближайших соседей вокруг каждого катиона металла. Так, для щелочных металлов характерна объемноцентрированная кристаллическая решетка, в которой любой катион можно представить в центре куба, а 8 ближайших его соседей — в углах куба. Поэтому каждый ион Li^+ способен образовать связи по крайней мере с восемью ионами ближайшего окружения.

Прочность связей в металлах можно выразить величиной энтальпии атомизации ΔH_a° . Фактически происходит превращение $\text{M}_{(к)} \rightarrow \text{M}_{(г)}$, т.е. сублимация (испарение) вещества. Поэтому энтальпию этого процесса называют также *энтальпией сублимации* $\Delta H_{\text{суб}}^\circ$. Проявляется взаимосвязь между прочностью связи и температурами плавления и кипения металлов ($T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$). Рассмотрим ее на примере металлов IA и IIA групп. Значения $\Delta H_{\text{суб}}^\circ$, $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ для некоторых металлов приведены в табл. 8.3.

Т а б л и ц а 8.3. Энтальпии атомизации ΔH_a° , температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и кипения $T_{\text{кип}}$ металлов IA и IIA групп

Свойства металлов	IA группа					IIA группа				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔH_a° , кДж/моль	162	108	90	82	78	324	148	178	163	178
$T_{\text{пл}}$, °C	181	98	64	39	29	1277	650	838	768	714
$T_{\text{кип}}$, °C	1331	890	766	701	68	2477	1120	1492	1370	1638

Тенденции в изменении свойств металлов следующие. В группе щелочных металлов по мере роста ионных радиусов ослабляется связь между ионами и внешними электронами (ns^1), что уменьшает прочность кристаллической решетки металлов и приводит к понижению величин ΔH_a° , $T_{пл}$ и $T_{кип}$. Примерно такая же тенденция проявляется у металлов IIА группы. Но зависимость усложняется по той причине, что у металлов этой группы не сохраняется единый тип кристаллической решетки. Прочность связи в кристаллических решетках металлов зависит также от числа электронов, которые может отдать каждый атом в коллективное пользование. У атомов металлов IIА группы число валентных электронов увеличивается (ns^2) и значения ΔH_a° , $T_{пл}$ и $T_{кип}$ у элементов в периодах возрастают. Эта тенденция сохраняется и при переходе к металлам IIIА группы.

Весьма упрощенные представления о природе металлической связи основаны на модели электронного газа. Согласно этой модели кристаллическая решетка, построенная из катионов металла, как бы заполнена электронным газом, образованным из валентных электронов. Такая модель позволяет объяснить на качественном уровне те свойства металлов, которые обусловлены свободным движением электронов, но она малоприемлема для оценки энергии связи и для детального объяснения свойств металлов и полупроводников. Возможности метода валентных связей при описании металлической связи также ограничены. Значительно лучшие результаты получены при использовании метода молекулярных орбиталей, который модифицирован применительно к металлам и представляется как *зонная теория*. Ознакомимся с ее принципиальными положениями.

Кривые потенциальной энергии для молекулы Li_2 подобны тем, которые изображены на рис.8.2 для молекулы H_2 . Из двух атомных орбиталей (АО) валентных электронов образуются две молекулярные орбитали (МО): связывающая и разрыхляющая. Только связывающая МО заполнена электронами. Представим дальнейшее укрупнение молекул лития: Li_3 , Li_4 и т.д. Число МО орбиталей соответственно возрастает, что показано на рис.8.4.

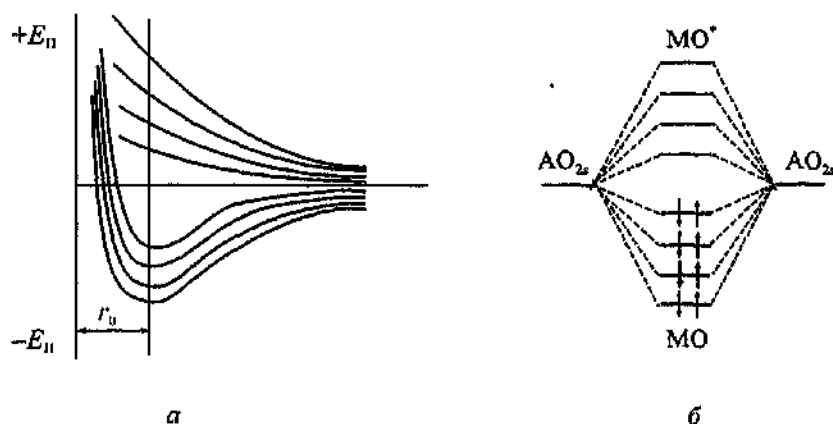


Рис.8.4. Кривые потенциальной энергии (а) и диаграмма энергетических уровней МО (б) для молекулы Li_4

По мере того как число МО возрастает, они сближаются по энергии и в конечном итоге сливаются в сплошные полосы или энергетические зоны. Образование энергетических зон рассмотрим также на примере Li (рис.8.5).

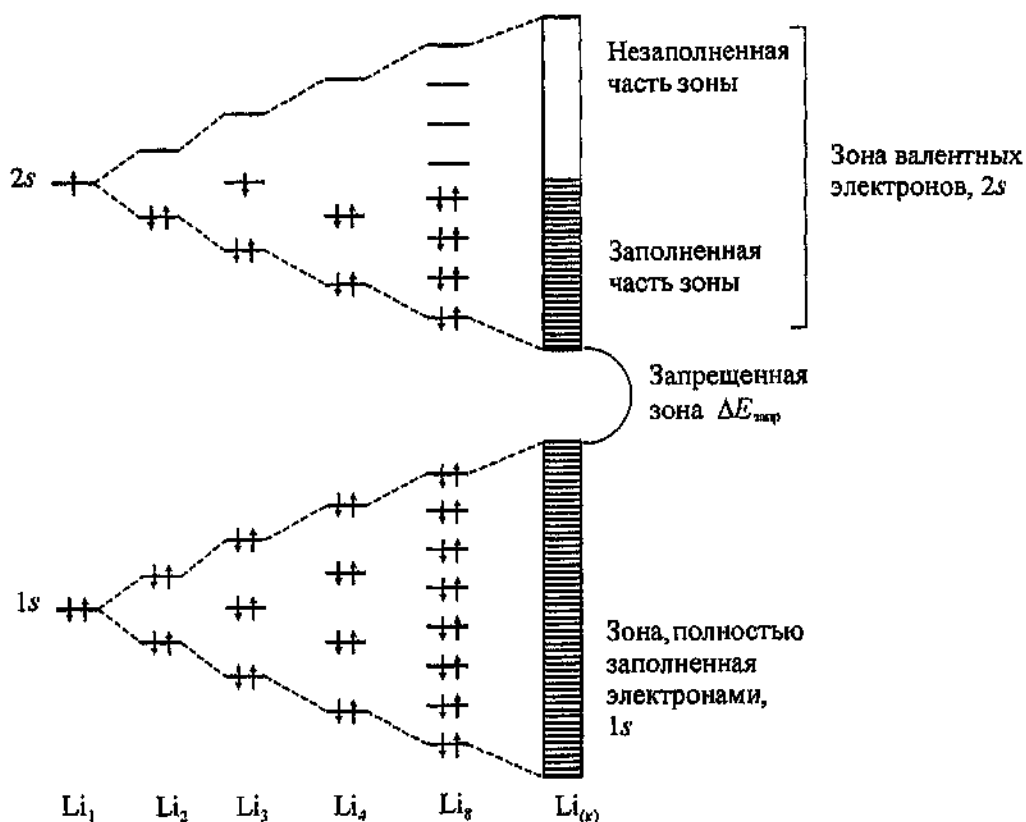


Рис.8.5. Схема формирования энергетических зон при образовании металлической связи в литии

В атоме Li электронный уровень $1s^2$ полностью заполнен электронами. Соответствующая зона ($1s$) в металле $Li_{(\infty)}$ также полностью заполнена электронами. Электроны этой зоны не являются свободными и не участвуют в образовании связей между атомами. Более высокая по энергии зона ($2s$) остается полузаполненной электронами. Верхняя половина зоны свободна от электронов. Но такое положение сохраняется только при $T = 0\text{ K}$. При повышении температуры граница полужон «размывается» и в свободной части зоны появляются непарные электроны. Они приобретают способность к перемещению внутри металлического тела и становятся *делокализованными*, т.е. общими для всех составляющих его атомов. Если к такому телу приложить разность потенциалов, то движение делокализованных электронов становится направленным, что проявляется в электропроводности металла. Таким образом, зона, неполностью заполненная электронами, становится *зоной проводимости*.

Возможен вариант, когда пограничные зоны имеют следующий характер: одна из них полностью заполнена электронами, а другая – полностью свободна от электронов. Такой вариант сочетания зон проявляется у ряда элементов IVA группы (более

подробная информация в разделе 8.5). В этом случае особое значение приобретает величина *запрещенной зоны* $\Delta E_{\text{запр}}$ (см. рис. 8.5). Ширина запрещенных зон для элементов IVA группы характеризуется следующими значениями:

	C _(алмаз)	Si	Ge	α -Sn
$\Delta E_{\text{запр}}, \text{кДж/моль}$	528	108	64	7

В зависимости от наличия и ширины запрещенной зоны материалы подразделяются на *диэлектрики, полупроводники и металлы*. Диэлектрики – это такие материалы, у которых ширина запрещенной зоны имеет большую величину. По этому принципу C_(алмаз) относится к диэлектрикам. Диэлектрики не проводят электрический ток. Если ширина запрещенной зоны небольшая, то материалы относятся к полупроводникам. Полупроводниками являются Si, Ge, α -Sn. У полупроводников часть электронов преодолевает узкую запрещенную зону и попадет в зону проводимости, создавая условия для электропроводности. К металлам из числа элементов IVA группы относятся β -Sn и Pb. Ширина запрещенной зоны у них уменьшается до нуля. В металлах электроны достаточно свободно переходят из полностью заполненной зоны в зону проводимости, что обеспечивает высокую электропроводность этих материалов.

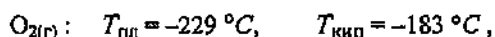
Свойства соединений. Проявляется зависимость свойств химических соединений от типа связей, за счет которых они образованы. Кратко рассмотрим некоторые свойства.

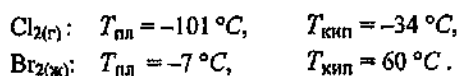
Температуры плавления и кипения веществ в той или иной степени отражают прочность связи в них. Для осуществления процессов плавления и кипения необходимо, чтобы энергия, подводимая к веществу при его нагревании, превышала энергию связей в веществе. Имеет значение также энергия связей, остающихся между атомами или ионами в веществе после его перехода в расплавленное или газообразное состояние.

Ионным соединениям при комнатной температуре свойственно твердое состояние. Силы притяжения между ионами носят электростатический, ненаправленный характер. Большим по величине электростатическим силам в кристаллических решетках ионных соединений соответствуют высокие значения $T_{\text{пл}}$. Возрастание заряда ионов приводит к увеличению энергии электростатического взаимодействия между ними и соответственно к росту температуры плавления: $T_{\text{пл}}(\text{MgF}_2) = 1263^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{MgO}) = 2800^\circ\text{C}$. Однако большое различие размеров катионов и анионов в кристаллической решетке затрудняет их сближение и ослабляет взаимодействие. Так, $T_{\text{пл}}(\text{MgSO}_4) = 1127^\circ\text{C}$. Крупные анионы SO_4^{2-} образуют собственный каркас, который не обеспечивает хорошие контакты с малыми по размеру катионами Mg^{2+} , что приводит к понижению $T_{\text{пл}}$ сульфата магния по сравнению с $T_{\text{пл}}$ его фторида и оксида.

Соединения с ковалентной связью обычно образуют индивидуальные молекулы. У веществ в твердом или жидком состоянии связь между молекулами не прочная. Для плавления или кипения таких веществ требуется мало энергии, что приводит к низким значениям $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$. Поэтому некоторые вещества с ковалентной связью при комнатной температуре представляют собой газы или жидкости.

Приведем п р и м е р ы:





Однако некоторые вещества с ковалентной связью имеют высокую $T_{\text{пл}}$. Например, у SiO_2 (β -кristобалит) $T_{\text{пл}} = 1710^\circ\text{C}$. Оксид SiO_2 обладает трехмерной кристаллической решеткой, в которой прочность связей сохраняется во всех направлениях. Этим же объясняется прочность алмаза.

Металлы характеризуются многообразием температур плавления. Среди них есть жидкие при комнатной температуре (Hg , $T_{\text{пл}} = -39^\circ\text{C}$), легкоплавкие (Cs , $T_{\text{пл}} = 28,4^\circ\text{C}$; Ga , $T_{\text{пл}} = 29,8^\circ\text{C}$) и тугоплавкие (W , $T_{\text{пл}} = 3410^\circ\text{C}$; Re , $T_{\text{пл}} = 3180^\circ\text{C}$; Os , $T_{\text{пл}} = 3045^\circ\text{C}$). Величина $T_{\text{пл}}$ металлов зависит от многих факторов, включая число валентных электронов, поставляемых атомами для образования металлической связи, величину заряда и размер ионов металла, тип кристаллической решетки.

Большое число факторов осложняет методику прогноза. И все же можно утверждать, что низкие значения $T_{\text{пл}}$ щелочных металлов обусловлены малым числом валентных электронов, поставляемых их атомами для образования металлической связи. Подобный вывод можно сделать относительно Zn , Cd и Hg , ионам которых свойственна электронная конфигурация $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$, для образования связи их атомы поставляют только по 2 электрона. Как уже отмечалось ранее, $T_{\text{пл}}$ щелочных металлов понижается у элементов сверху вниз в группе. То же происходит в последовательности $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$. Не случайно также наиболее высокие значения $T_{\text{пл}}$ приходится в периодах на металлы Cr , Mo и W . Именно эти элементы (VIB группы) могут предоставить для образования металлической связи большое число валентных электронов: $3d^44s^1$, $4d^55s^1$ и $5d^46s^2$ соответственно.

Растворимость веществ зависит от баланса энергии, отражающей, с одной стороны, прочность связей между ионами или атомами в твердом веществе, а с другой — прочность связей между частицами растворенного вещества и растворителя в растворе. Если связи в твердом веществе более прочны, чем в растворе, то вещество проявляет низкую растворимость, и наоборот, высокая энергия взаимодействия между частицами растворяемого вещества и растворителя повышает его растворимость.

Вещества с ионной связью лучше растворяются в полярных растворителях, таких как вода. Взаимодействие между ионами и полярными молекулами воды способствует повышению растворимости вещества. Большая электрическая постоянная воды ($\epsilon_0 = 81,7$) характеризует ее как среду, в которой ослабляются силы кулоновского притяжения между ионами твердых веществ (см. уравнение (8.1)), что также способствует их растворимости.

Если в ионных кристаллах размеры катионов и анионов существенно различны, то их взаимодействие ослаблено, и такие кристаллические вещества хорошо растворяются в полярных растворителях.

П р и м е р ы высокой растворимости солей:



Но если радиусы катиона и аниона сближаются по величине, то растворимость солей понижается.

П р и м е р ы более низкой растворимости солей:



Таким же образом можно прогнозировать возможность осаждения ионных соединений из растворов. Например, нужно полнее осадить ион SO_4^{2-} из раствора. Учитывая большой размер этого аниона, для его осаждения лучше брать более крупные катионы, обладающие к тому же высоким за-

рядом. В качестве иллюстрации этого положения сопоставим растворимость (S) сульфатов металлов IIА группы в воде при 25 °С.

Сульфаты металлов	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
S , г соли/100 г H_2O	33,0	0,209	0,013	<0,001

Наиболее крупные катионы Sr^{2+} и особенно Ba^{2+} позволяют весьма полно выделить ионы SO_4^{2-} из водного раствора.

В твердых веществах, построенных из неполярных молекул с ковалентной связью, обычно проявляются слабые межмолекулярные связи. Но и в растворе неполярные молекулы слабо взаимодействуют с молекулами растворителя. Кроме того, молекулы растворителей, таких как вода, сами образуют связи друг с другом. Поэтому трудно прогнозировать растворимость неполярных веществ. Опыт подсказывает, что неполярные вещества лучше растворяются в неполярных растворителях. Еще раз можно вспомнить эмпирическое правило: «подобное растворяется в подобном», т.е. ионные вещества – лучше в полярных растворителях, а неполярные вещества – лучше в неполярных растворителях.

Известны два типа электропроводности: электронная и ионная.

Электронная проводимость свойственна металлам и полупроводникам. Она связана с высокой подвижностью *делокализованных электронов*, т.е. электронов, переданных атомами в коллективное пользование. Металл проводит электрический ток, если к нему приложена внешняя разность потенциалов, которая создает направленное движение электронов. Электронная проводимость зависит от температуры, причем по-разному для металлов и полупроводников: в металлах понижается с ростом температуры, а в полупроводниках – возрастает. Тепловые колебания атомов (ионов) металла рассеивают направленный поток электронов, и это приводит к уменьшению электропроводности. Но в полупроводниках более важным является то, что с ростом температуры возрастает доля электронов, которые преодолевают запрещенную зону и переходят в зону проводимости.

Примеси в металлах обычно понижают их электропроводность. Например, сопротивление меди увеличивается почти в два раза при содержании в ней примеси никеля, равном двум молярным процентам. Введение примесей в полупроводниковые материалы является важной методикой регулирования их свойств. Одни примеси способствуют поступлению электронов в зону проводимости, а другие – удалению части электронов из зоны, полностью заполненной электронами. Такими путями создаются разные типы полупроводников. Более подробная информация о полупроводниках приведена в разделе 8.5.

Ионная проводимость обусловлена направленным движением катионов и анионов. Свободные ионы появляются тогда, когда вещество, составленное из ионов, переходит в состояние расплава или водного раствора.

Если в расплав или раствор помещены электроды, подключенные к внешнему источнику тока, то к катоду (отрицательно заряженный электрод) будут двигаться катионы, а к аноду (положительно заряженный электрод) – анионы. У поверхности электродов происходят окислительно-восстановительные реакции, приводящие к изменению состояния катионов и анионов. Электрохимические процессы рассмотрены в разделе 10.

В ионных кристаллах катионы и анионы локализованы, т.е. связаны с определенными позициями в кристаллической решетке. Они испытывают колебания, но не могут свободно перемещаться в пространстве. Однако известны твердые ионные ве-

щества — ионные проводники, в которых ионы могут двигаться достаточно свободно в том или ином направлении.

Ионная проводимость твердых тел связана с дефектами структуры (отсутствие или смещение относительно регулярных позиций в решетке отдельных ионов) либо с наличием в структуре каналов или межслоевых пространств, внутри которых могут перемещаться ионы. Ионные проводники играют важную роль в современной технике. На их основе создаются электропроводящие мембраны, ионоселективные электроды, которые помогают определять в растворе концентрацию ионов, причем тех, на которые они настроены.

Перейдем к более подробному рассмотрению различных типов химической связи.

8.2. Ионная связь. Энергия ионной решетки

Значительная часть неорганических и некоторая часть органических соединений в твердом состоянии относится к кристаллическим веществам, построенным из ионов. Образование ионов из нейтральных атомов связано с их стремлением приобрести более устойчивую электронную конфигурацию — благородногазовую или псевдоблагородногазовую. Конфигурации таких типов сферически симметричны, и ионы одного знака могут притягивать ионы другого знака в равной мере в любом направлении. Как известно, кулоновские силы не проявляют такого свойства, как насыщение. Поэтому ионные группировки строятся обычно по принципу плотнейшей упаковки шаров и кристаллические решетки наиболее устойчивы, если ионы противоположных знаков касаются друг друга и расположены симметрично. В свою очередь выполнение этих условий зависит от двух факторов: электронейтральности структуры в целом и относительных размеров катионов и анионов.

Координационные числа ионов и типы кристаллических структур. Ионные группировки, образованные катионами и анионами, характеризуются координационным числом. *Координационное число иона (КЧ) — это число ближайших соседних ионов, которые окружают данный ион.*

Если структура построена из ионов M^+ и A^- , то требование электронейтральности означает, что число катионов и анионов в ней должно быть одинаково. При соединении ионов M^{2+} и A^- число катионов должно быть в два раза меньше, чем число анионов. Координационные числа катионов и анионов в первой из структур будут совпадать, а во второй — различаться.

Относительные размеры катионов и анионов влияют на геометрические формы образуемых ими ионных группировок. Типичные формы ионных группировок, формирующихся при разных значениях КЧ катионов, показаны на рис. 8.6.

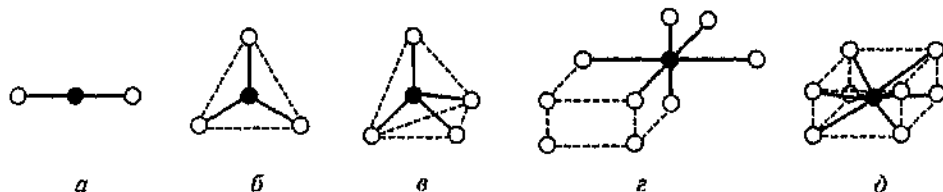


Рис.8.6. Типичные ионные группировки при различных значениях координационного числа:
 а — КЧ = 2 (линейная), б — КЧ = 3 (плоская тригональная); в — КЧ = 4 (тетраэдрическая);
 г — КЧ = 6 (октаэдрическая); д — КЧ = 8 (кубическая)

При $KЧ = 2$ ион имеет прочную связь с двумя соседними ионами, что приводит к устойчивой линейной конфигурации (см. рис. 8.6, а). Координационным числам 3, 4, 6 и 8 соответствуют плоская тригональная, тетраэдрическая, октаэдрическая и кубическая ионные группировки, соответственно (см. рис. 8.6, б-г). Чем крупнее ион, тем с большим числом ионов противоположного заряда он стремится входить в контакт.

Существует количественная зависимость между отношением радиусов r_k/r_a , где r_k — радиус меньшего по размеру иона (обычно катиона), r_a — радиус большего по размеру иона (обычно аниона), и формой ионных группировок. В зависимости от величины отношения r_k/r_a стабилизируются те или иные структуры (рис. 8.7).

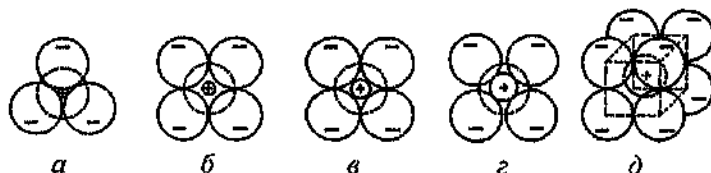


Рис. 8.7. Влияние размера катиона на форму ионных группировок: а — тетраэдрическая; б, в и г — октаэдрическая; д — кубическая (для наглядности со схем удалены анионы, расположенные вне плоскости листа, их позиции показаны штриховыми окружностями)

Устойчивыми являются ионные группировки, в которых достигаются контакты между всеми ионами (см. рис. 8.7, а, в, д). Но уменьшение r_k против оптимальных значений (см. рис. 8.7, б) или излишнее увеличение его величины (см. рис. 8.7, г) нарушает контакты между ионами и понижает устойчивость данной формы группировки. Существуют предельные значения отношения r_k/r_a , при которых форма группировки изменяется, например октаэдрическая переходит в тетраэдрическую (см. рис. 8.7, а) или кубическую (см. рис. 8.7, д). Предельные значения отношения радиусов ионов (меньшего к большему) для некоторых типов кристаллических структур приведены в табл. 8.4.

Т а б л и ц а 8.4. Предельные значения отношения радиусов ионов для некоторых типов кристаллических структур

Тип кристаллической структуры	Примеры соединений	Отношение радиусов ионов	КЧ катиона, окружение катиона	КЧ аниона, окружение аниона
Хлорид цезия	CsCl, CsCN, CsI	$>0,732$	8, кубическое	8, кубическое
Каменная соль	NaCl, KBr, RbI, MgO, NiO, FeO	$0,732-0,414$	6, октаэдрическое	6, октаэдрическое
Цинковая обманка	ZnS, CdS, CuCl	$0,414-0,225$	4, тетраэдрическое	4, тетраэдрическое
Флюорит	CaF ₂ , BaCl ₂ , PbO ₂	$>0,732$	8, кубическое	4, тетраэдрическое
Антифлюорит	K ₂ O, K ₂ S, Na ₂ S	$>0,732$	4, тетраэдрическое	8, кубическое

В структурах типа флюорита и антифлюорита катионы и анионы имеют разные по величине заряды, и координационные числа для них не совпадают.

Образование координационных группировок, или координационных полиэдров, происходит не только в твердых веществах, но и в растворах ионных соединений. Щелочные металлы находятся в водных растворах в форме гидратированных ионов. Многие другие металлы образуют в растворенном состоянии аквакомплексы, а также другие виды комплексных соединений.

Пример 8.3. Оценим возможность формирования структуры типа каменной соли ионными соединениями LiF, LiCl, LiBr, LiI.

Решение. Выпишем из справочной литературы значения радиусов ионов и вычислим отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$.

Ионы r , нм	Li^+ 0,076	F^- 0,136	Cl^- 0,181	Br^- 0,196	I^- 0,216
Соединения	LiF	LiCl	LiBr	LiI	
$r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$	0,559	0,420	0,388	0,352	

Структуры типа каменной соли устойчивы в интервале отношений $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ от 0,414 до 0,732.

В этот интервал попадают значения $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ для LiF и LiCl. Можно ожидать, что они будут кристаллизоваться из водных растворов в форме солей со структурой каменной соли.

Действительно, для $\text{LiF}_{(\text{к})}$ и $\text{LiCl}_{(\text{к})}$ структура каменной соли является типичной. Однако LiBr и LiI также способны кристаллизоваться с образованием структуры каменной соли, хотя устойчивость их кристаллической решетки меньше, чем LiF и LiCl.

Существует целый ряд причин, которые могут приводить к неточностям при прогнозировании устойчивых структур на основе отношения $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$. Среди них можно назвать такие, как возможность искажения формы и размера ионов (поляризуемость ионов) и отклонение характера связи от чисто ионной. Более того, величина радиуса иона не является постоянной, но зависит от окружения. Крупные анионы, например ион I^- , особенно склонны к поляризации, что создает условия для усиления контактов между катионами и анионами и стабилизации структур, в которых сохраняются «невыгодные» значения координационных чисел ионов.

Другой важной характеристикой твердых ионных веществ является энергия кристаллической решетки, или, проще говоря, энергия решетки $E_{\text{кр}}$.

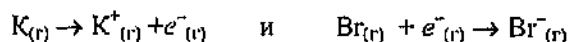
Энергия решетки. Как известно (см. раздел 5.8), химические процессы характеризуются свободной энергией (энергией Гиббса), которую можно вычислить, используя уравнение

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

При образовании кристаллической решетки сложного соединения из ионов или из простых веществ без изменения их фазового состояния, при невысоких температурах ($\approx 300 \text{ K}$) величиной $T\Delta S^\circ$ можно пренебречь по сравнению с величиной ΔH° . Допуская равенство $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$, далее фактически принимают как идентичные понятия «энергия решетки» и «энтальпия решетки». Таким образом, использование энтальпии решетки $\Delta H^\circ_{\text{кр}}$ для оценки энергии решетки $E_{\text{кр}}$ (или ΔG°) является лишь приемлемым допущением.

Ионная кристаллическая решетка устойчива, если при ее образовании уровень энергии понижается по сравнению с исходными атомами. Изменение энергии не зависит от того, как происходит образование решетки: (1) в начале образуются ионы и затем они формируют решетку или (2) одновременно происходит объединение атомов и их ионизация в результате передачи электронов от одних атомов к другим с образованием между ними ионных связей.

Ранее было показано (см. раздел 8.1), что ионизация атомов калия и брома в соответствии с уравнениями реакций



в целом по двум реакциям требует дополнительной энергии $\Delta H_1 = +94 \text{ кДж/моль}$. Но за счет кулоновской энергии притяжения между ионами энергия высвобождается $\Delta H_2 = -423 \text{ кДж/моль}$, и общая энергия образования 1 моль ионных пар K^+Br^- понижается по сравнению с уравнем энергии исходных атомов, т.е.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = +94 \text{ кДж/моль} - 423 \text{ кДж/моль} = -329 \text{ кДж/моль}.$$

Однако процесс на этом не заканчивается. Ионным парам необходимо объединиться в трехмерную кристаллическую решетку. При формировании $KBr_{(к)}$ из ионных пар дополнительно высвобождается энергия, $\Delta H_3^0 = -269 \text{ кДж/моль}$. Это изменение энергии настолько существенно, что вынуждает нас вернуться к обсуждению проблемы энергии ионных кристаллических решеток.

Энергия решетки – это энергия, которую необходимо затратить, чтобы ионное твердое вещество разложить на отдельные ионы в газовой фазе. Ее величину можно приблизительно приравнять к величине энтальпии реакции разложения, которая на примере $KBr_{(к)}$ описывается уравнением



Противоположная по знаку величина представляет энтальпию реакции образования $KBr_{(к)}$ из ионов:



Имеет смысл обратить внимание на то, что полученная величина $\Delta H_{кр}$ не совпадает с энтальпией образования $KBr_{(к)}$, $\Delta H_f^0 = -394 \text{ кДж/моль}$, в основе определения которой лежит другая реакция:



Реагентами являются простые вещества, но не ионы.

Энергию взаимодействия ионов в кристаллической решетке определяют с помощью расчетных методов.

Уравнение Борна – Ланде позволяет учесть все силы притяжения и отталкивания между ионами в кристаллической решетке.

$$E = \frac{N_A \cdot A \cdot z^+ \cdot z^- \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (8.7)$$

где N_A – число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, A – постоянная Маделунга, z^+ и z^- заряды катиона и аниона; e – величина заряда электрона, $e = 1,60 \cdot 10^{29} \text{ Кл}$, ϵ_0 – электрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Дж}^{-1}$; n – постоянная Борна.

Согласно уравнению (8.7) энергия стабилизации ионов в кристаллической решетке должна возрастать, если увеличиваются заряды ионов (z^+ и z^-) и уменьшаются их радиусы (r_0).

Постоянная Маделунга зависит от типа кристаллической решетки. Значения A для кристаллических решеток некоторых типов приведены в табл. 8.5. Постоянную Борна ионного соединения выбирают как среднее значение n для ионов, входящих в состав соединения. Значения n типичных ионов приведены в табл. 8.6.

Т а б л и ц а 8.5. Значения постоянной Маделунга

Тип решетки	A
Хлорид цезия	1,763
Каменная соль	1,748
Цинковая обманка	1,638
Флюорит	2,519

Т а б л и ц а 8.6. Значения постоянной Борна

Ионы и их электронная конфигурация	n
$\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}$	[He] 5
$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{F}^-, \text{O}^{2-}$	[Ne] 7
$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{S}^{2-}$	[Ar] 9
Rb^+, Br^-	[Kr] 10
Cs^+, I^-	[Xe] 12

Если для ионного соединения известен тип кристаллической решетки, а для составляющих его ионов – значения ионных радиусов, то для него можно вычислить энергию решетки.

Пример 8.4. Вычислим энергию решетки $\text{KBr}_{(\text{к})}$.

Решение. Согласно данным табл. 8.4 для $\text{KBr}_{(\text{к})}$ характерна структура каменной соли. Постоянная Маделунга для решеток такого типа равна 1,748. Среднее значение постоянной Борна определяем, используя значения n , приведенные для ионов в табл. 8.6.

$$n(\text{KBr}) = (9+10) / 2 = 9,5.$$

Значения ионных радиусов для ионов K^+ и Br^- принимаем согласно справочным данным (см. приложение 6).

$$r_{\text{K}^+} = 0,133 \text{ нм} \text{ и } r_{\text{Br}^-} = 0,196 \text{ нм}.$$

Отсюда:

$$r_0 = r_{K^+} + r_{Br^-} = 0,133 \text{ нм} + 0,196 \text{ нм} = 0,329 \text{ нм}.$$

Проведем вычисление величины E для $KBr_{(к)}$, используя уравнение (8.7).

$$\begin{aligned} E &= \frac{N_A \cdot A \cdot z^+ \cdot z^- \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \\ &= \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,748 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2}{4 \times 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Джс}^{-1} \cdot 0,329 \text{ нм} \cdot 1 \text{ м} / 10^9 \text{ нм}} \cdot \left(1 - \frac{1}{9,5}\right) = \\ &= -736296 \text{ Дж / моль} = -736 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

Комментарий. Отрицательный знак величины E свидетельствует о том, что она вычислена для реакции соединения ионов K^+ и Br^- с образованием $KBr_{(к)}$. Такое же значение должна иметь энергия кристаллической решетки, но знак этой величины положительный, поскольку ее определяют для обратной реакции разложения кристаллического вещества на ионы.

Цикл Борна – Габера является более надежным методом вычисления энергии решетки ионных соединений. Он позволяет связать вычисленные энергии решетки с экспериментальными данными.

Полный цикл включает в себя все стадии превращения, начиная с простых веществ и заканчивая ионным соединением. Схематически цикл Борна – Габера для $KBr_{(к)}$ показан на рис.8.8.

Направление стрелок на схеме показывает: вверх – увеличение энергии, вниз – понижение энергии. Выше каждой горизонтальной линии указано физическое состояние веществ, отвечающее соответствующему шагу в ходе совершения цикла. Согласно закону Гесса суммирование величин изменения энергии по всем шагам замкнутого цикла должно привести к нулевому результату, что можно выразить следующим уравнением:

$$-\Delta H_f^\circ + \Delta H_{\text{суб}} + \Delta H_{\text{и}} + \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{е}} - \Delta H_{\text{кр}} = 0, \quad (8.8)$$

где $\Delta H_{\text{суб}}$, $\Delta H_{\text{дис}}$ – энтальпия сублимации и диссоциации соответственно.

При суммировании знак перед величинами ΔH_f° и $\Delta H_{\text{кр}}$ изменен на обратный, т.к. они характеризуют процессы, направление которых обратное тому, которое принято при построении цикла (по часовой стрелке). Из уравнения (8.8) следует, что можно вычислить любую входящую в него величину, если известны все остальные. Обычно вычисляют величину энергии решетки $\Delta H_{\text{кр}}$.

Вычислим её для $KBr_{(к)}$. В соответствии со схемой, приведенной на рис. 8.8, вычисление выполним в последовательности стадий циклического процесса и в каждом случае уточним, какие справочные данные можно использовать для расчета:

1. Энтальпия образования $KBr_{(к)}$ из простых веществ:



Значения $\Delta H_f^\circ [KBr_{(к)}]$ принимаем согласно справочным данным (см. приложение 10).

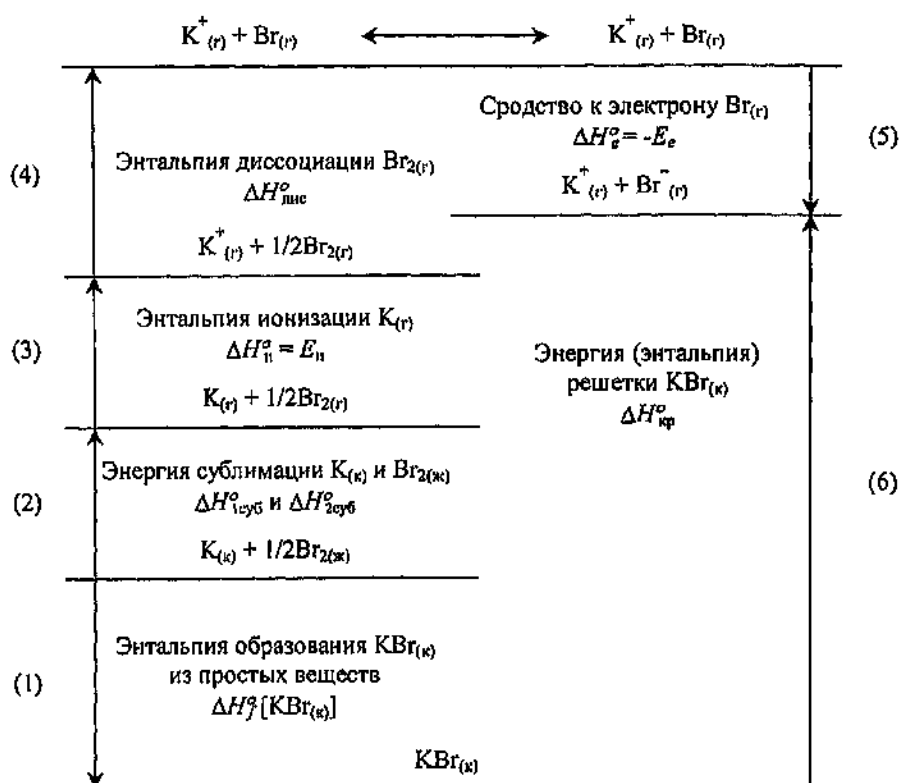
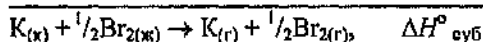
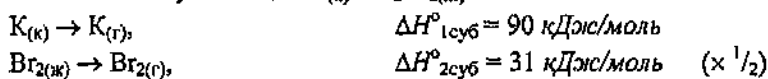


Рис.8.8. Цикл Борна – Габера для $KBr_{(к)}$

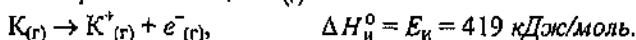
2. Энтальпия сублимации $K_{(к)}$ и $1/2 Br_{2(ж)}$:



$$\Delta H^{\circ}_{суб} = \Delta H^{\circ}_{1суб} + 1/2 \Delta H^{\circ}_{2суб} = 106 \text{ кДж/моль.}$$

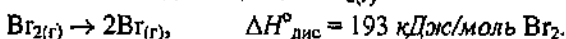
Зная значения ΔH°_f для $K_{(к)}$ и $K_{(г)}$ или $Br_{2(ж)}$ и $Br_{2(г)}$ (см. приложение 10), по разности между ними определяем значения $\Delta H^{\circ}_{суб}$ соответствующих веществ. Значения $\Delta H^{\circ}_{суб}$ (или ΔH°_a) для некоторых металлов приведены также в табл.8.3.

3. Энергия ионизации $K_{(г)}$:

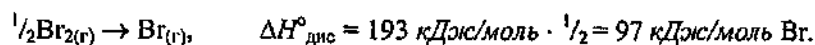


Значения $E_и$ для атомов некоторых элементов приведены в приложении 8.

4. Энтальпия диссоциации $Br_{2(г)}$:

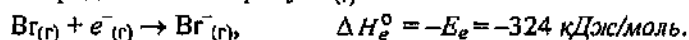


Для нашего примера



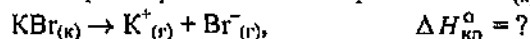
Значение $\Delta H_{\text{дис}}^{\circ}$ молекул $\text{Br}_{2(\text{r})}$ вычислили, зная значения $\Delta H_f^{\circ}[\text{Br}_{(\text{r})}]$ и $\Delta H_f^{\circ}[\text{Br}_{2(\text{r})}]$ (см. приложение 10).

5. Сродство к электрону $\text{Br}_{(\text{r})}$:

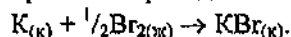


Значения E_e приведены в приложении 9.

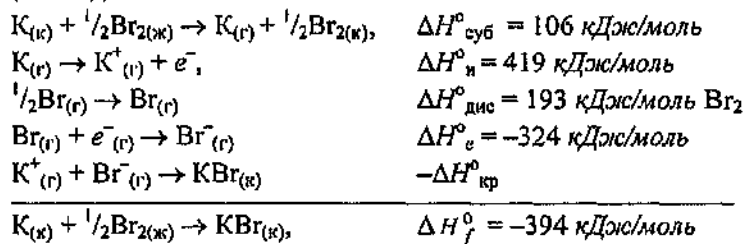
6. Энергия кристаллической решетки $\text{KBr}_{(\text{к})}$:



Просуммируем уравнения реакций, отражающих процессы по стадиям, причем суммирование проведем таким образом, чтобы в конечном итоге получить уравнение



В той же последовательности проведем суммирование значений ΔH , характеризующих стадии.



$$\Delta H_{\text{суб}}^{\circ} + \Delta H_{\text{и}}^{\circ} + \Delta H_{\text{дис}}^{\circ} + \Delta H_e^{\circ} - \Delta H_{\text{кр}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}.$$

Неизвестной является величина $\Delta H_{\text{кр}}^{\circ}$. Проведем ее вычисление.

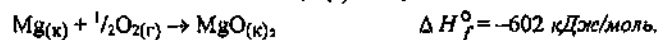
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{кр}}^{\circ} &= -\Delta H_f^{\circ} + \Delta H_{\text{суб}}^{\circ} + \Delta H_{\text{и}}^{\circ} + \Delta H_{\text{дис}}^{\circ} + \Delta H_e^{\circ} = \\ &= +394 \text{ кДж/моль} + 106 \text{ кДж/моль} + 419 \text{ кДж/моль} + \\ &+ 97 \text{ кДж/моль} - 324 \text{ кДж/моль} = +692 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Сравним с полученной величиной то значение энергии решетки, которое вычислено по уравнению Борна – Ланде, оно равно -736 кДж/моль . Знак последней величины изменим на противоположный, так как энтальпия решетки должна иметь положительное значение. Различие величин, вычисленных разными методами, составляет 6,4 %.

Пример 8.5. Вычислим энергию кристаллической решетки $\text{MgO}_{(\text{к})}$, применив цикл Борна – Габера.

Решение. Используя необходимые справочные данные, проведем расчеты по стадиям процесса:

1. Энтальпия образования $\text{MgO}_{(\text{к})}$ из простых веществ:



2. Энтальпия сублимации $\text{Mg}_{(\text{к})}$:



3.Энтальпия ионизации $\text{Mg}_{(г)}$:



Величину $E_{\text{и}}$ определили, суммируя значения $E_{\text{и}(1)} = +737 \text{ кДж/моль}$ и $E_{\text{и}(2)} = +1450 \text{ кДж/моль}$.

4.Энергия диссоциации $\text{O}_{2(г)}$:



За величину $\Delta H^{\circ}_{\text{дис}}$ приняли энергию связи $\text{O} = \text{O}$,

$$E_{\text{св}} = +494 \text{ кДж/моль.}$$

Для нашего примера

$$\Delta H^{\circ}_{\text{дис}} = \frac{1}{2}E_{\text{св}} = +247 \text{ кДж/моль.}$$

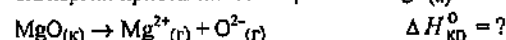
5.Сродство к электрону $\text{O}_{(г)}$:



Величину $\Delta H^{\circ}_{\text{е}}$ вычислили, суммируя значения

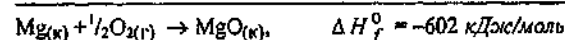
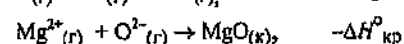
$$E_{\text{а}(1)} = -141 \text{ кДж/моль} \text{ и } E_{\text{а}(2)} = +780 \text{ кДж/моль.}$$

6.Энергия кристаллической решетки $\text{MgO}_{(к)}$:



Как известно, ион O^{2-} в газовой фазе неустойчив и частица $\text{O}^{2-}_{(г)}$ представляется гипотетической.

Проведем суммирование уравнений реакций, относящихся к стадиям циклического процесса, и соответствующих им изменений энергии:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{кр}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{ф}} + \Delta H^{\circ}_{\text{суб}} + \Delta H^{\circ}_{\text{и}} + \Delta H^{\circ}_{\text{дис}} + \Delta H^{\circ}_{\text{е}} =$$

$$= 602 \text{ кДж/моль} + 148 \text{ кДж/моль} + 2187 \text{ кДж/моль} + 247 \text{ кДж/моль} + 639 \text{ кДж/моль} =$$

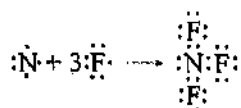
$$= +3823 \text{ кДж/моль.}$$

$$\text{Ответ: } \Delta H^{\circ}_{\text{кр}} \text{ MgO}_{(к)} = 3823 \text{ кДж/моль.}$$

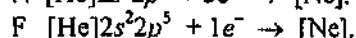
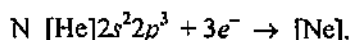
8.3. Ковалентная связь. Метод валентных связей

Более подробное рассмотрение ковалентной связи начнем вновь с представлений Г.Льюиса (см. раздел 8.1). Ковалентная химическая связь выражается парой электронов, которая становится общей для объединенных атомов. Число электронов вокруг каждого атома становится больше. Для *p*-элементов часто наблюдается стремление атомов к окружению из восьми электронов, что объясняют требованием «правила октета».

Представим образование молекулы NF_3 в форме структуры Льюиса:

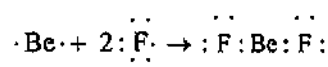


Вокруг атомов N и F формируются октеты электронов, и каждый атом приобретает более устойчивую благородногазовую электронную конфигурацию.

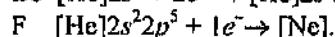
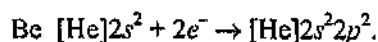


Можно привести примеры других молекул, при образовании которых соблюдается правило октета. Среди них F_2 , CCl_4 , CH_4 и другие. Очевидно, для насыщения атома H достаточно двух электронов вместо восьми. Однако отклонения от правила октета отмечаются и у тех элементов, внешний электронный уровень которых представлен sp^3 -орбиталями.

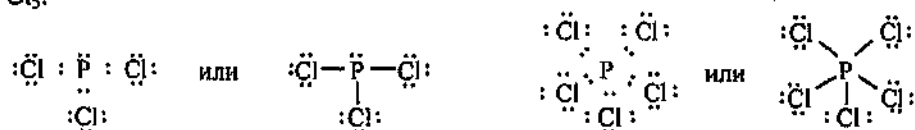
Так,



Октет электронов формируется у каждого атома F, но не соблюдается у атома Be.

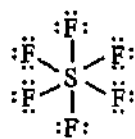


Правило октета выполняется для молекулы PCl_3 , но не соблюдается для молекулы PCl_5 .



В молекуле PCl_5 атом P окружен десятью электронами.

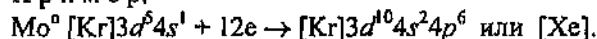
До двенадцати электронов возрастает окружение атома S в молекуле SF_6 .



Таким образом, правило октета зачастую не выполняется при образовании молекул p -элементов, на примере которых оно и было сформулировано.

Для d -элементов Н.Сиджвик предложил правило, согласно которому атом при образовании химических связей стремится создать вокруг себя устойчивую 18-электронную оболочку.

Пример:



Атом Mo^0 способен присоединить шесть молекул CO и образовать молекулу $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Предсказание относительно стремления атома образовать устойчивую 18-электронную оболочку – правильное.

Однако правило Сиджвика, как и правило октета, имеет ограниченное применение.

После 1940 г. теория химической связи развивалась особенно быстро. Уточнения коснулись теории Льюиса. Было показано, что форму молекулы или многоатомного иона и углы между связями в них можно предсказывать, исходя из числа пар электронов, составляющих внешнюю электронную оболочку центрального атома молекулы или иона. Учитываются все электронные пары вокруг атома, включая те из них, которые сформировались при образовании химических связей, и те, которые остались свободными от образования связей (*свободные пары*). Электронные пары взаимно отталкиваются, и атомная группировка приобретает наибольшую устойчивость тогда, когда электронные пары ориентированы в пространстве вокруг атомов как можно дальше друг от друга. Геометрические положения теории химической связи были оформлены как модель *отталкивающихся электронных пар валентных оболочек*. Простейшие примеры применения модели приведены на рис. 8.9.

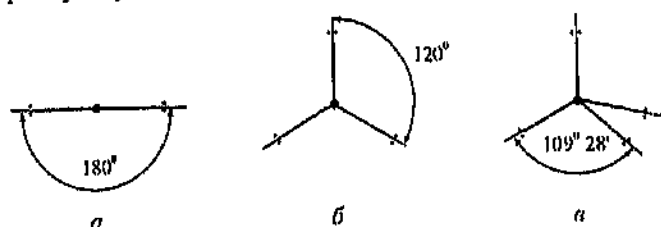


Рис.8.9. Пространственная ориентация электронных пар:
а – линейная, б – плоская тригональная, в – тетраэдрическая

Химические связи в молекуле приобретают те же направления в пространстве, которые выгодны электронным парам. Это определяет геометрию молекулы в целом. В соответствии с вариантами, показанными на рис. 8.9, могут образоваться молекулы линейные, плоские тригональные и тетраэдрические. Примеры таких молекул для веществ в газовой фазе: BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 .

Геометрия молекул обусловлена не только электронными парами, участвующими в образовании химических связей, но и теми из них, которые не вовлечены в образование конкретных химических связей (*свободные пары*). Рассмотрим это положение на примере молекул, центральный атом в которых окружен октетом электронов (CH_4 , NH_3 , H_2O). С учетом всех *валентных пар электронов*, включая *связывающие пары и свободные пары*, вокруг центрального атома располагаются четыре электронные пары, направленные по осям тетраэдра и расположенные в углах гипотетического куба (рис.8.10).

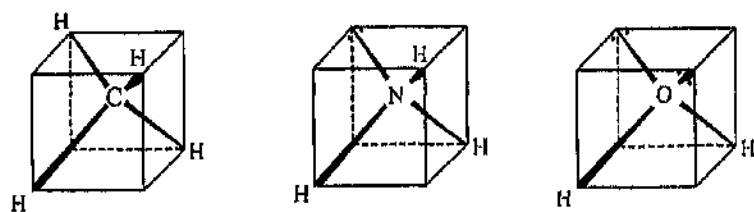


Рис.8.10. Схемы строения молекул CH_4 , NH_3 и H_2O
(Точками показаны свободные пары электронов)

Углы между направлениями связей в молекулах CH_4 , NH_3 и H_2O задаются направлениями осей тетраэдра, хотя и отклоняются несколько от них под влиянием дополнительных факторов.

Рассмотрим геометрию молекул с учетом теоретических положений квантовой механики. Наиболее информативным в отношении геометрии молекул оказался метод валентных связей (МВС) (см. раздел 8.1).

Вновь опустим математические выкладки, составляющие теоретические основы МВС, и основное внимание уделим качественному анализу *критериев положительного перекрывания атомных орбиталей* (АО) взаимодействующих атомов. Положительным считается такое перекрывание АО, которое приводит к увеличению вероятности нахождения электронов (не более двух на перекрывающихся орбиталях) в пространстве между ядрами взаимодействующих атомов. Поскольку АО имеют разную форму (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали) и по-разному ориентированы в пространстве, то положительное их перекрывание возможно только при соблюдении определенных условий. Имеют значение знаки волновых функций АО, характер их симметрии относительно линии связи, взаимная ориентация в пространстве. Некоторые варианты взаимодействия АО, которые приводят к положительному перекрыванию, и те из них, которые к нему не приводят, показаны на рис. 8.11.

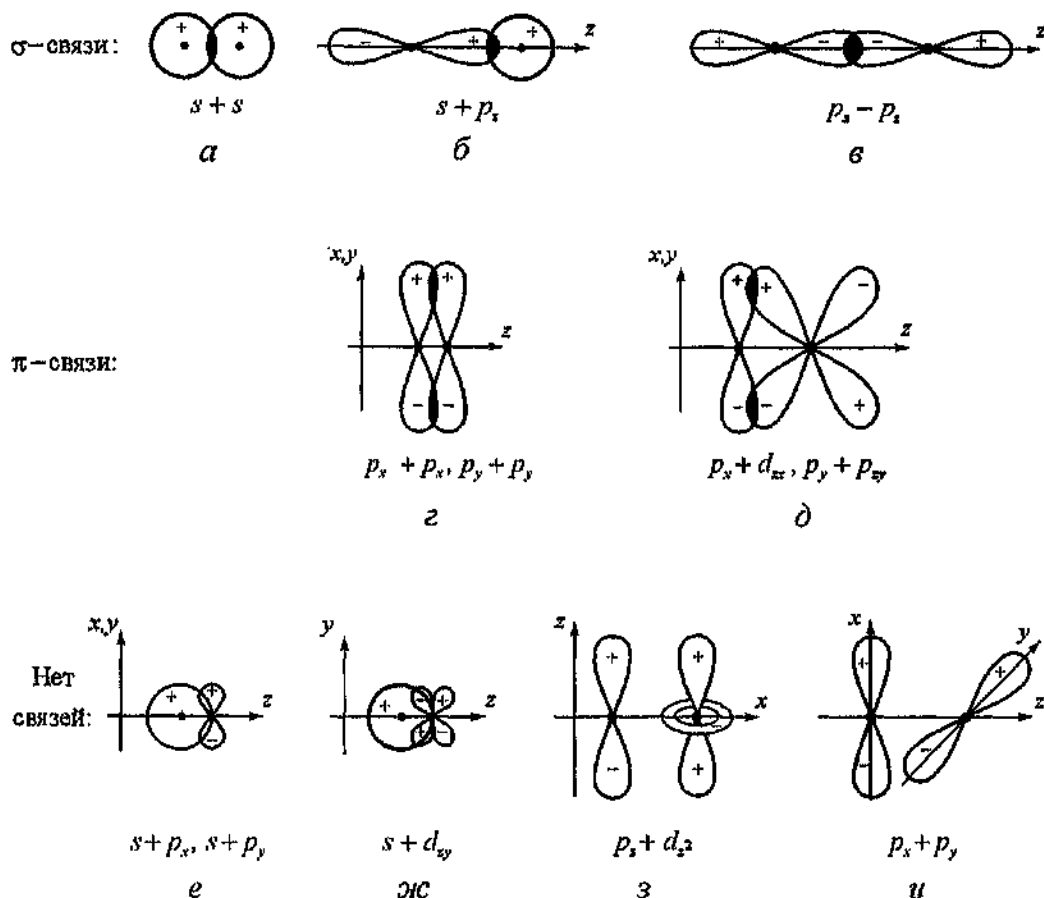


Рис.8.11. Некоторые типичные случаи перекрывания АО: *a, б, в* – образование σ -связей, *г, д* – образование π -связей, *e, ж, з, и* – связи не образуются

Варианты перекрывания АО, показанные на схемах *a, б, в, г* и *д*, приводят к образованию химических связей. Среди них различаются два типа связей: σ - и π -связи.

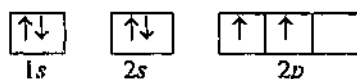
Если перекрывание АО происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов, то образуется σ -связь (схемы *a*, *b* и *e*), но если АО перекрываются в плоскости (схемы *г* и *д*), то формируется π -связь.

Атомные орбитали, образующие σ - и π -связи, различаются симметрией относительно оси связи, т.е. линии, соединяющей ядра атомов. σ -связь формируется за счет АО, при вращении которых относительно оси связи знак волновой функции не изменяется, а π -связь – за счет АО, знак волновой функции которых при этом изменяется.

Схемы *e*, *ж* и *з* показывают такие варианты перекрывания АО, которые не обеспечивают выигрыша энергии и не приводят к образованию химических связей. Вообще не могут перекрываться АО, ориентированные в направлении разных осей, как показано на примере p_x - и p_y -орбиталей на схеме 8.11, *и*.

Если представления о положительном перекрывании АО применить к образованию химических связей в конкретных молекулах, то возникают некоторые дополнительные вопросы. Рассмотрим их на примере молекулы CH_4 .

В основном состоянии атом С имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ или, в форме орбитальной диаграммы,



Атом содержит только два неспаренных электрона, а для образования всех связей в молекуле CH_4 необходимы четыре. Следовательно, атом нужно перевести в *возбужденное состояние*, что одновременно приведет к распариванию электронов: $\text{C}^* 1s^2 2s^1 2p^1 p^1 p^1$ (обозначено звездочкой) или



Число неспаренных электронов становится достаточным для образования четырех связей С–Н.

Другой вопрос касается химических связей, образованных одним и тем же атомом, но с использованием электронов, различающихся по типу АО. Экспериментально установлено, что, несмотря на различие типов АО на валентном уровне атома С ($2s$ и $2p$), энергия всех связей в молекуле CH_4 одинакова (см. раздел 8.1). Объяснение этому явлению дано на основе концепции о *гибридизации орбиталей*.

Гибридизация орбиталей состоит в преобразовании атомных орбиталей валентного уровня изолированного атома в гибридные орбитали, необходимые для образования связей в молекуле. Представления о гибридизации АО призваны объяснить реально наблюдаемые свойства молекул.

С позиций квантовой механики образование гибридных орбиталей можно представить как комбинацию (смещение) волновых функций АО s - и p -электронов. Смещение одной s - и трех p -орбиталей выражается линейной комбинацией атомных волновых функций

$$\psi_{sp^3} = C_1\psi_{2s} + C_2\psi_{2p_x} + C_3\psi_{2p_y} + C_4\psi_{2p_z} \quad (8.9)$$

Четыре варианта комбинаций (волновые функции выступают с разными знаками) приводят к четырем sp^3 -гибридным орбиталям, ориентированным по осям тетра-

здра. Форма sp^3 -гибридной орбитали и ее упрощенное изображение, которое обычно приводят на схемах химических связей, показаны на рис. 8.12.

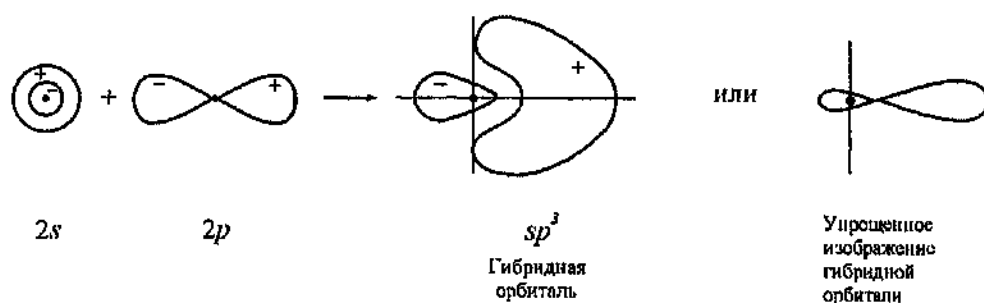


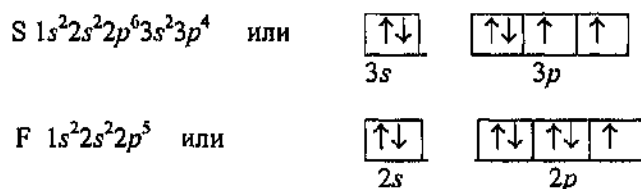
Рис.8.12. Схема образования sp^3 -гибридных орбиталей ($2s$ -орбиталь меняет знак волновой функции и имеет узел (см. раздел 6.6), что отражено на приведенной схеме).

Гибридная орбиталь по форме становится несимметричной. Одна ее сторона приобретает больший объем по сравнению со сторонами исходных s - и p -орбиталей. Только более объемная сторона гибридной орбитали имеет возможность перекрываться с АО других атомов при образовании химической связи. Энергия связи, которая образована гибридной орбиталью, обычно выше энергий связей, образованных чистыми (негибридными) s - и p -орбиталями.

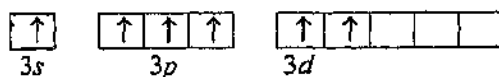
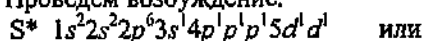
Аналогичным путем осуществляют комбинации одной s - и двух или одной p -орбиталей. Соответственно получают sp^2 - и sp -гибридные орбитали. Объемные (активные) стороны sp^2 -гибридных орбиталей ориентированы по осям плоского треугольника, а sp -гибридных орбиталей – линейно, при этом их объемные стороны оказываются расположенными наиболее далеко друг от друга. Фактически повторяются схемы, характеризующие относительное положение в пространстве пар электронов (см. рис.8.9).

Дополнительные трудности возникают, когда в гибридизации должны участвовать d -орбитали. Они имеют крупные размеры и значительно более высокую энергию, чем s - и p -орбитали. На первый взгляд кажется, что гибридизация s -, p - и d -орбиталей, всех вместе, невозможна. Однако появление частичного положительного заряда на атоме (при образовании связи) усиливает притяжение электронов внешнего уровня к ядру, и соответствующие орбитали сближаются. Энергия, выделяющаяся за счет образования дополнительных связей, компенсирует затраты энергии, необходимой для распаривания и возбуждения электронов. Все это приводит как доводы в пользу возможности участия d -орбиталей в гибридизации с s - и p -орбиталями.

В качестве п р и м е р а рассмотрим молекулу SF_6 :



Для образования шести связей атому S необходимо иметь 6 неспаренных электронов. Проведем возбуждение.



$sp^3 d^2$ -гибридизация

Атом F более электроотрицательный, чем атом S, и за счет поляризации связей на атомах возникают частичные заряды



Появление на атоме S частичного положительного заряда приводит к уменьшению размера d -орбитали, что способствует перекрыванию ее с s - и p -орбиталями. Возникает $sp^3 d^2$ -гибридизация, которой соответствует октаэдрическая структура.

Некоторые наиболее распространенные типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы молекул приведены в табл. 8.7.

Т а б л и ц а 8.7. Некоторые типы гибридизации и геометрия молекул

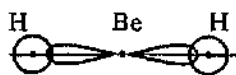
Число внешних орбиталей центрального атома	Тип гибридизации	Форма геометрии молекулы
2	sp	Линейная
3	sp^2	Плоская тригональная
4	sp^3	Тетраэдрическая
5	$sp^3 d$	Тригональная бипирамида
6	$sp^3 d^2$	Октаэдрическая
7	$sp^3 d^3$	Пентагональная бипирамида

Примеры молекул, характеризующихся одинарными связями между атомами и различными типами гибридизации орбиталей центрального атома, приведены на рис. 8.13. Для упрощения схем структур малые по объему стороны гибридных орбиталей опущены.

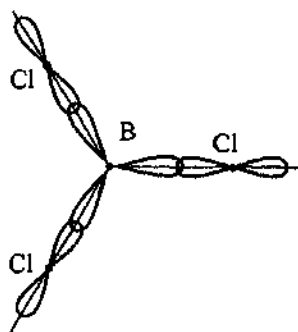
На рис. 8.13 приведены примеры схем структур только тех молекул, в которых центральный атом до образования связи имел все электроны валентного уровня в неспаренном состоянии и каждый неспаренный электрон вступил в связь. Но в ряде других молекул, как например в NH_3 , H_2O , некоторые орбитали сохраняют неподеленные электронные пары и не образуют связей. Орбитали с неподеленными электронными парами также участвуют в формировании углов между связями.

Вновь вернемся к рассмотрению молекул NH_3 и H_2O , которые воспроизведены на рис. 8.14.

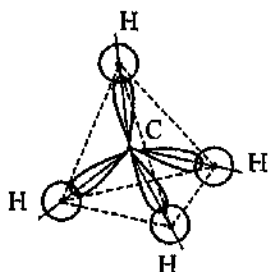
В молекулах NH_3 и H_2O направления ориентации орбиталей формально соответствуют осям тетраэдра. Но углы между связями оказались меньше, чем в идеальном тетраэдре ($109^\circ 28'$). Искажение тетраэдра обусловлено влиянием орбиталей с неподеленными электронными парами. Такие орбитали занимают больший объем пространства, чем орбитали, участвующие в образовании связей. Орбитали с неподеленными парами отталкивают орбитали связи и уменьшают углы между связями.



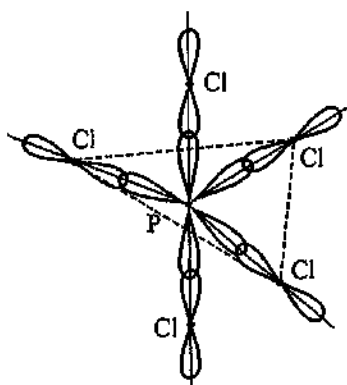
BeH_2 ; $\text{Be}^* 1s^2 2s^1 2p^1$
 sp - гибридизация



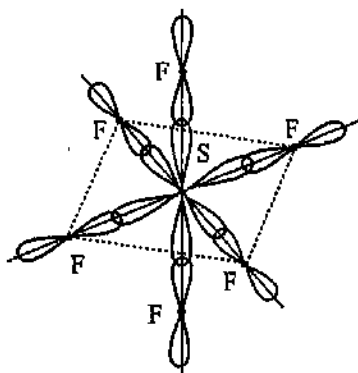
BCl_3 ; $\text{B}^* 1s^2 2s^1 2p^1 p^1$
 sp^2 - гибридизация



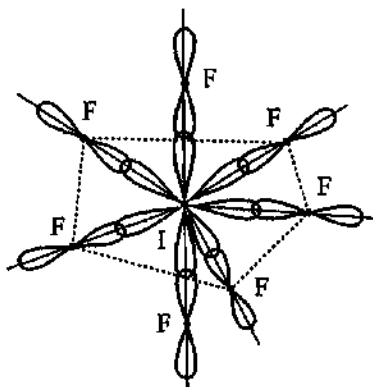
CH_4 ; $\text{C}^* 1s^2 2s^1 2p^1 p^1 p^1$
 sp^3 - гибридизация



PCl_5 ; $\text{P}^* 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1 p^1 3d^1$
 $sp^3 d$ - гибридизация



SF_6 ; $\text{S}^* 1s^2 2s^2 3s^1 3p^1 p^1 3d^1 d^1$
 $sp^3 d^2$ - гибридизация



IF_7 ; $\text{I}^* \dots 5s^1 5p^1 p^1 5d^1 d^1 d^1$
 $sp^3 d^3$ - гибридизация

Рис.8.13. Геометрические формы молекул, различающихся типом гибридизации орбиталей центрального атома (структура геометрии молекул соответствует геометрическим формам, указанным в табл.8.7)

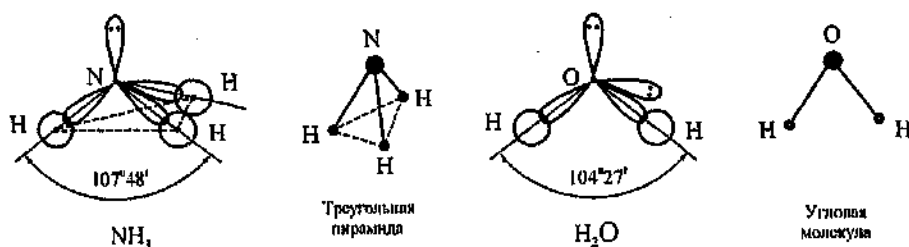


Рис.8.14. Влияние неподеленных электронных пар на геометрию молекул NH_3 и H_2O (орбитали с неподеленными электронными парами отмечены двумя точками)

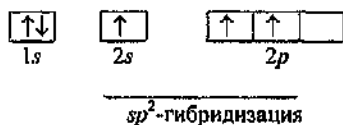
Приведенные примеры показывают также, что геометрические формы ориентированных орбиталей и образованных на их основе молекул могут не совпадать. Так, в обеих молекулах, NH_3 и H_2O , орбитали ориентированы по осям искаженного тетраэдра. Но молекула NH_3 представляет собой треугольную пирамиду, а молекула H_2O является угловой. При определении геометрической формы молекул учитывают только позиции в пространстве реальных атомов, но не орбиталей (см.рис.8.10).

Аналогичным образом можно определить геометрию молекул PH_3 , H_2S . Однако углы между связями в них еще в большей степени уменьшаются по сравнению с углами в идеальном тетраэдре: PH_3 до $93^\circ 36'$ и H_2S до 92° . Причина состоит в проявлении общей тенденции увеличения радиуса атомов p -элементов сверху вниз в подгруппах. Если атом крупнее, то орбитали вокруг него рассредотачиваются дальше друг от друга. За счет этого существенно ослабляется отталкивание между орбиталями, образующими связи. Но орбитали с неподеленными парами электронов являются наиболее крупными, занимают значительную часть пространства и сохраняют эффект отталкивания по отношению к орбиталям связей. Под действием сил отталкивания со стороны орбиталей с неподеленными парами углы между связями уменьшаются, приближаясь к 90° .

Геометрические формы молекул является важным фактором, определяющим полярность молекул. Если связь между атомами в молекуле полярна, то полярными в целом являются молекулы угловой структуры (H_2O) или имеющие форму треугольной пирамиды (NH_3). Их центральные атомы расположены не в центре молекул, а в одном из их углов. На атомах O или N появляется частичный отрицательный заряд, а на группе атомов H – частичный положительный заряд. Поскольку атомы O и N располагаются с одной стороны молекулы и атомы H – с другой, то соответствующие молекулы оказываются полярными. Однако в линейных, плоских тригональных, тетраэдрических и октаэдрических молекулах центральные атомы размещаются в их геометрических центрах, и такие молекулы не имеют дипольного момента, несмотря на полярность связей. Примеры неполярных молекул: BeH_2 (линейная), BCl_3 (плоская тригональная), CH_4 (тетраэдрическая), SF_6 (октаэдрическая). Схемы их структур показаны на рис.8.13.

Пример 8.6. Определим геометрическую форму молекулы BF_3 и молекулярного иона BF_4^- .

Решение. Для образования трех связей в молекуле BF_3 атом B нужно перевести в возбужденное состояние.

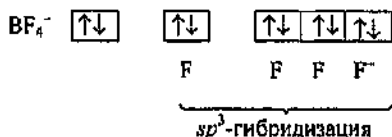


Поскольку в образовании одинарных связей участвуют орбитали разных типов (2s и 2p), необходима их гибридизация. Для sp^2 -гибридных орбиталей характерна геометрическая форма – плоская тригональная. Именно такую форму имеет молекула BF_3 .

Рассмотрим молекулярный ион BF_4^- . В его образовании участвует атом В* (в возбужденном состоянии), три атома F и один ион F⁻. Электронные конфигурации атома F и иона F⁻ следующие:



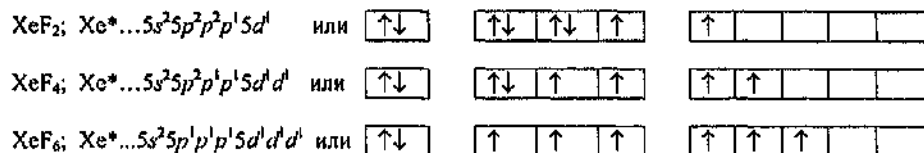
Каждый атом F имеет один непарный электрон и может образовать одну ковалентную связь. У иона F⁻ нет непарных электронов, но он может образовать координационную (донорно-акцепторную) связь. Эта связь после образования становится такой же, как обычная ковалентная, и соответствующая ей орбиталь наравне с другими участвует в формировании геометрической формы молекулы или молекулярного иона.



В соответствии с sp^3 -гибридизацией ион BF_4^- обладает геометрией тетраэдра.

Пример 8.7. Определим геометрию молекул XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 .

Решение. Для образования молекул XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 необходимо различное возбуждение атомов Xe.



Орбитали с непарными электронами образуют ковалентные связи, а орбитали с неподеленными парами остаются вне связей. Те и другие участвуют в формировании геометрической формы молекул.

Чтобы правильно предсказать геометрическую форму молекул, необходимо вспомнить, что орбитали с неподеленными парами электронов наиболее развиты по объему и обладают самой высокой отталкивающей способностью. Взаимодействующие орбитали располагаются в следующей последовательности по мере понижения силы отталкивания между ними:

неподеленная пара – неподеленная пара > неподеленная пара – связывающая пара > связывающая пара – связывающая пара.

Неподеленные пары стремятся принять ориентации в пространстве вокруг центрального атома таким образом, чтобы прежде всего иметь как можно большие углы между собой: 180° (две орбитали), 120° (три или, в некоторых случаях, две орбитали). Молекулы XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 служат иллюстрацией прогнозных возможностей изложенных положений (рис. 8.15).

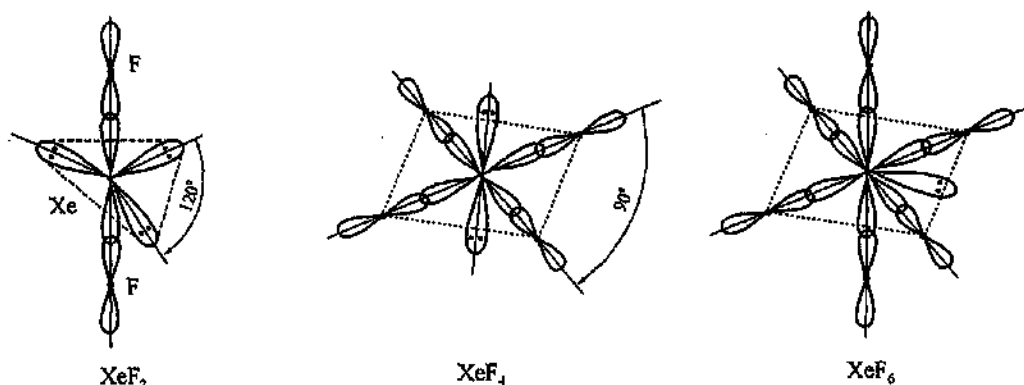


Рис.8.15. Геометрические формы молекул XeF_2 , XeF_4 и XeF_6

Продолжим решение примера 8.7.

В молекуле XeF_2 центральный атом окружен тремя орбиталями с неподеленными парами и двумя – со связывающими парами. Можно ожидать, что геометрия орбиталей будет соответствовать треугольной бипирамиде (см. рис. 8.15). Орбитали с неподеленными парами электронов располагаются под углом 120° друг к другу в экваториальной плоскости бипирамиды, и орбитали связи – перпендикулярно экваториальной плоскости. Сама молекула XeF_2 является линейной.

В молекулах XeF_4 две орбитали с неподеленными парами электронов имеют возможность принять взаимную ориентацию под углом 180° . Четыре орбитали связи остаются в экваториальной плоскости под углом 90° друг к другу (см. рис. 8.15). Молекула имеет геометрическую форму плоского четырехугольника.

Молекула XeF_6 отличается более сложной геометрической формой. В ней шесть связей и их удобно представить в форме октаэдра. Но атом Xe имеет также седьмую орбиталь с неподеленной электронной парой. Ее можно вывести дополнительно через одну из граней октаэдра, как это показано на рис. 8.15, и указать, что молекула XeF_6 обладает структурой искаженного октаэдра. Другой путь – представить эту молекулу в форме пентагональной бипирамиды, разместив орбиталь с неподеленной электронной парой в экваториальной плоскости.

Пример 8.8. Для молекулы ClF_3 принципиально можно допустить три геометрические формы. Схемы возможных вариантов структуры молекулы ClF_3 показаны на рис.8.16.

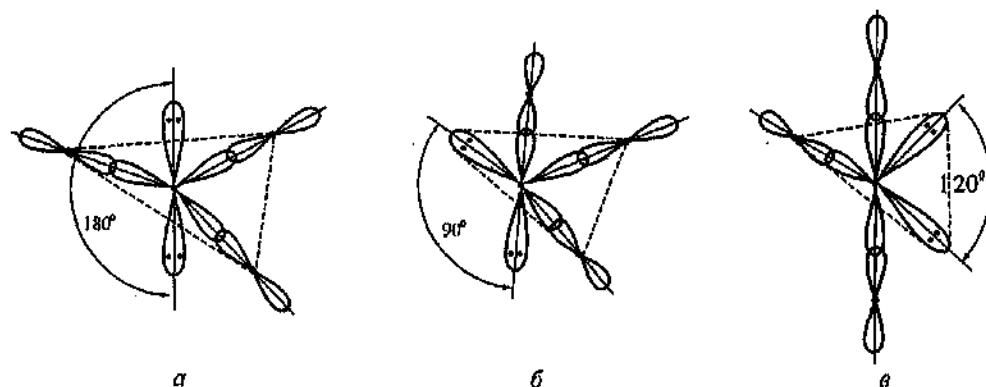


Рис.8.16. Предлагаемые варианты структур молекулы ClF_3

Необходимо выбрать ту геометрическую форму, которая обеспечивает минимум энергии молекулы.

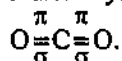
Решение. При оценке стабильности структур прежде всего рассмотрим отталкивание орбиталей с неподеленной электронной парой. Наиболее сильное их отталкивание можно ожидать в структуре (б), где угол между орбиталями данного типа составляет 90° . В структуре (в) угол увеличивается до 120° , а в структуре (а) – до 180° . Следовательно, наименее устойчивой должна быть структура (б). Однако окончательный вывод о варианте наиболее стабильной структуры можно сделать только с учетом других видов взаимодействия.

В структуре (а) существует шесть взаимодействий под углом 90° между орбиталями с неподеленной парой и орбиталями со связывающей парой. Вспомним, что это второй по силе отталкивания вид взаимодействий. В структуре (в) взаимодействий такого типа только четыре. Остальные два взаимодействия включают в себя орбитали со связывающими парами и являются наиболее слабыми. Результаты сопоставления всех видов взаимодействий свидетельствуют в пользу наибольшей устойчивости структуры по варианту (в).

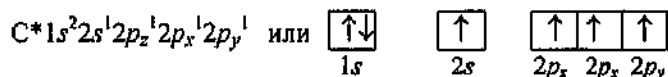
Между двумя атомами в молекуле могут возникать не только одинарные, но и кратные химические связи. Одна из них является σ -связью, а другие π -связями. Варианты перекрывания АО, приводящие к образованию σ - и π -связей, показаны на рис. 8.11. Рассмотрим их влияние на геометрическую форму молекул.

Влияние σ - и π -связей на геометрическую форму молекул. Существует правило, согласно которому π -связи не определяют геометрическую форму молекул. Когда устанавливают геометрическую форму молекул, то учитывают орбитали, образующие σ -связи и сохраняющие неподеленные электронные пары. Рассмотрим применение этих положений к конкретным молекулам.

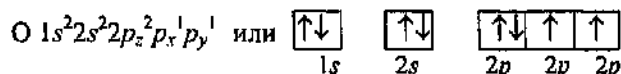
У молекулы CO_2 общее число связей четыре:



Две из них σ -связи, другие две – π -связи. Атом С должен быть в возбужденном состоянии и атом О – в основном состоянии.

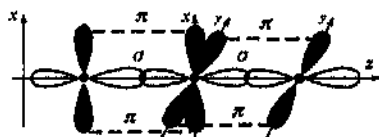


$\underbrace{\hspace{10em}}_{sp\text{-гибридизация}}$



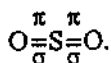
Со стороны атома О в образовании связей участвуют две АО одинакового типа $2p$ и нет необходимости в их гибридизации. Из них p_z -орбитали участвуют в образовании σ -связей, а p_x - и p_y -орбитали (у разных атомов) – в образовании π -связей.

В соответствии с sp -гибридизацией молекула CO_2 должна быть линейной:

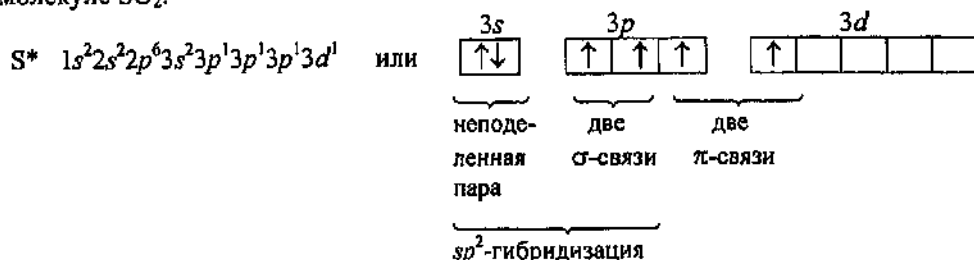


На приведенной схеме sp -гибридные орбитали атома С и p_z -орбитали атомов О, образующие между собой σ -связи, – светлые, а p_x - и p_y -орбитали атомов С и О, образующие π -связи, – темные.

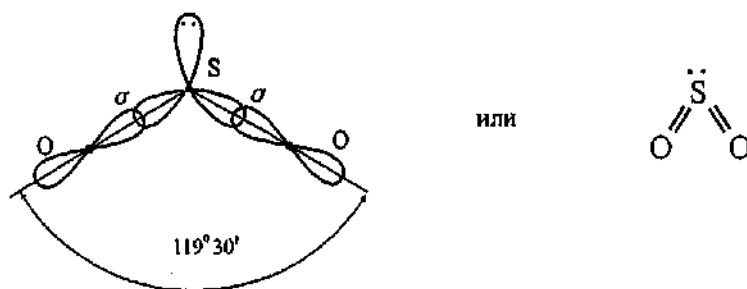
Другой пример – молекула SO_2 . Изобразим ее схематично:



Для атома S составим электронную конфигурацию, включающую в себя четыре непарных электрона, и отметим типы связей, которые они могут образовать в молекуле SO_2 .



Орбитали с непарными электронами, участвующими в образовании σ -связей, и орбитали с неподеленными парами необходимо включить в совместную гибридизацию. В данном примере получается sp^2 -гибридизация. Она определяет геометрию молекулы. π -связи образуются за счет негибридизованных электронов и не определяют геометрию молекулы. В соответствии с sp^2 -гибридизацией орбитали в молекуле должны иметь плоскую тригональную форму, а молекула является угловой:

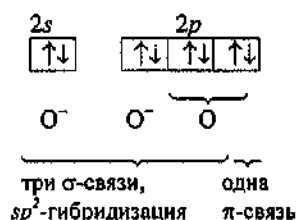
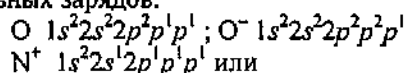


π -связи трудно изобразить на такой схеме в форме орбиталей. Поэтому часто ограничиваются структурой Льюиса (схема справа). Там, где указаны двойные связи, каждая вторая из них является π -связью. Образование π -связи увеличивает суммарную энергию связи и уменьшает ее длину.

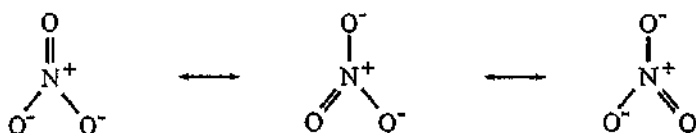
При необходимости более детального рассмотрения π -связей в молекуле SO_2 следует учесть форму и особенности симметрии p - и d -орбиталей. Образование одной из π -связей можно представить как результат перекрывания p_x -орбиталей атомов О и S (см. рис. 8.11, з), а другой π -связи – как результат перекрывания p_y -орбитали атома О и d_{xy} -орбитали атома S (см. рис. 8.11, д). Однако при этом возникает вопрос: почему химические связи, образованные орбиталями разных видов, имеют одинаковую энергию? Одно из объяснений этого факта основывается на идее *делокализации* орбиталей.

Делокализация орбиталей основывается на представлении о том, что одна орбиталь становится общей для трех или более атомов (ядер).

Рассмотрим с этих позиций ион NO_3^- . Атом N получает после образования связей октет электронов, если его формальный заряд будет +1. Соответственно на двух атомах O в ионе также появятся формальные заряды: $\text{O}^+ \text{N}^- \text{O}^-$. Принятие более высоких значений формальных зарядов нецелесообразно, т.к. делает молекулу или ион неустойчивыми. Составим электронные конфигурации атомов с учетом заданных формальных зарядов.



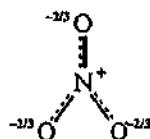
Согласно sp^2 -гибридизации ион NO_3^- должен иметь плоскую тригональную геометрическую форму. Но с учетом π -связи этой форме отвечают три структуры.



Экспериментально установлено, что все три связи в ионе NO_3^- совершенно равноценны. Для объяснения этого явления была предложена концепция *резонансного гибрида структур*, или, проще говоря, *резонанса структур* (теория, возникшая в начале пятидесятих годов). Согласно ей все три структуры иона NO_3^- находятся в равновесии друг с другом. Однако существование отдельных структур опытом не подтверждается, и вместо концепции резонанса структур были выдвинуты представления о *делокализации электронов*.

Применительно к иону NO_3^- можно сказать, что π -связь делокализована и наряду с каждой σ -связью действует 1/3 часть π -связи. Соответственно, ион NO_3^- может быть представлен в виде структуры с делокализованными связями (см. схему ниже).

Свойства иона NO_3^- действительно согласуются с представлениями о делокализации π -связи. Так, длины всех связей N—O в нем одинаковы и каждая из них равна

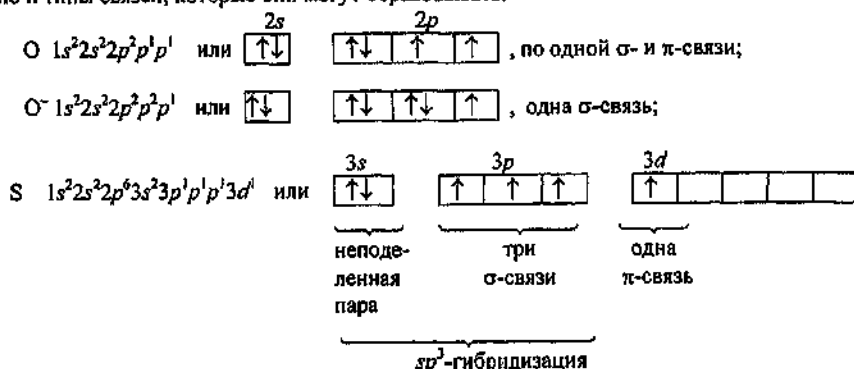


0,126 нм, что является промежуточным значением между длинами связей N—O (0,136 нм) и N=O (0,112 нм).

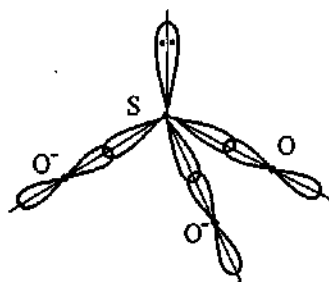
Концепция делокализованных орбиталей получила более детальное развитие в методе молекулярных орбиталей.

Пример 8.9. Рассмотрим химические связи в ионе SO_3^{2-} и его геометрию.

Решение. Распределение формальных зарядов в заданном ионе можно принять следующее: SOO^- . Составим электронные конфигурации атомов с учетом их формальных зарядов и определим число и типы связей, которые они могут образовывать:



В соответствии с sp^3 -гибридизацией орбитали валентного уровня атома S ориентированы вокруг него по осям тетраэдра. Геометрию иона SO_3^{2-} представим в форме одной из резонансных его структур. Затем перейдем к структуре с делокализованной π -связью.



Структура молекулы –
треугольная пирамида.
 π -связь опущена

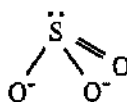


Схема
одной из
резонансных
структур

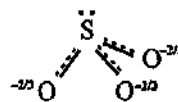
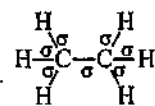


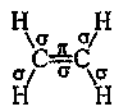
Схема структуры с
делокализованной
 π -связью

Пример 8.10. Рассмотрим химические связи в молекулах этана, этилена и ацетилена, определим их геометрию и оценим углы между связями.

Решение. Для заданных соединений составим структуры Льюиса, определим число σ - и π -связей, образуемых каждым атомом C в молекуле.



Этан
Четыре σ -связи

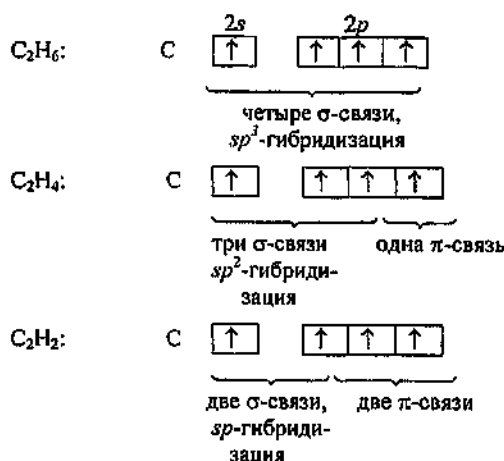


Этилен
Три σ -связи
и одна π -связь



Ацетилен
Две σ -связи,
две π -связи

Во всех этих соединениях атомы C образуют по четыре химические связи, что требует возбуждения и распаривания электронов, $\text{C } 1s^2 2s^1 2p^1 p^1 p^1$. Определим типы гибридизации орбиталей атомов C при образовании ими химических связей в каждом из рассматриваемых соединений:



Схемы структур молекул углеводородов приведены на рис. 8.17.

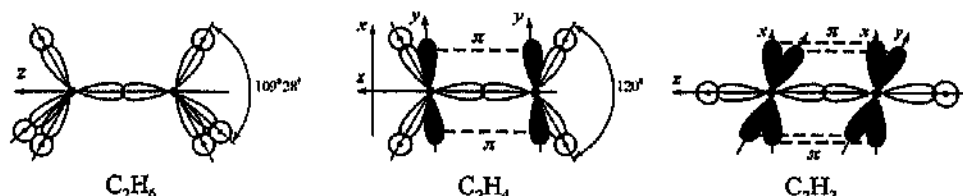


Рис.8.17. Схемы структур молекул C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 (орбитали, образующие σ -связи, светлые, а образующие π -связи – темные)

Каждый атом C в молекуле C_2H_6 окружен sp^3 -гибридными орбиталями, которые ориентированы по осям тетраэдра, т.е. под углом $109^\circ 28'$ друг к другу. Все связи в молекуле являются σ -связями. Возможно вращение групп $-CH_3$ относительно оси z.

В молекуле C_2H_4 атомы C окружены sp^2 -гибридными орбиталями, что соответствует плоской тригональной структуре, углы между связями составляют 120° . Примечательно, что все σ -связи располагаются в плоскости zx (плоскость листа). Ось y перпендикулярна плоскости zx. В направлении оси y ориентированы $2p_y$ -орбитали атома C, они образуют π -связи. Поскольку все σ -связи фиксированы в плоскости zx, становится невозможным вращение групп $-CH_2$ относительно оси z. Это создает условия для образования *цис*- или *транс*-изомеров, когда атомы H замещаются другими атомами или органическими радикалами.

В соответствии с sp -гибридизацией молекула C_2H_2 является линейной. π -связи образуют p_x - и p_y -орбитали атомов C, ориентированные перпендикулярно к оси z.

Уместно еще раз напомнить, что выбор осей x, y или z является произвольным, но принятый вариант будет сохраняться на протяжении данной главы.

8.4. Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей нередко представляют как альтернативу методу валентных связей и подчеркивают, что в основе их лежат разные подходы к образованию молекул (см. раздел 8.1). Однако созданы математические версии ММО и МВС, которые существенно обближают оба метода. В то же время продолжают использоваться наиболее простые приближенные варианты этих методов, которые полезны

для качественных выводов, причем каждый из них наиболее эффективен при прогнозировании определенных характеристик молекул.

Как было показано ранее (см. раздел 8.3), МВС более близок к представлению Льюиса о связи, образуемой между двумя атомами за счет общей пары электронов. С учетом развития этих представлений МВС позволяет предсказать геометрию широкого круга молекул и сложных ионов. Согласно МВС число неспаренных электронов атома можно принять как его валентность, поскольку каждый его неспаренный электрон потенциально способен образовать одну ковалентную связь, объединяясь с неспаренным электроном другого атома. В рамках МВС трудности возникают, когда химическую связь нужно описать с позиций делокализованных электронов (см. раздел 8.3) или когда в ее образовании участвует только один электрон вместо обычных двух.

В ММО молекулу представляют как многоцентровую систему, включающую в себя два или более ядер. Молекулярные орбитали рассматривают подобно атомным орбиталям, но в многоцентровом варианте. Несмотря на это различие, трактовка волновой функции ψ остается прежней, как «плотность электронного облака» или вероятность нахождения электронов, которая пропорциональна ψ^2 .

Заполнение МО электронами происходит в соответствии с теми же правилами, которые известны для АО, а именно в соответствии с принципом минимума энергии, принципом запрета Паули и правилом Гунда. Как и в случае АО, на каждой МО может присутствовать максимально два электрона с противоположными спинами. Но вполне возможен и один электрон (см. раздел 8.1), что снимает проблему «одноэлектронных связей», которая оказывается «неудобной» для рассмотрения в рамках МВС. По наличию неспаренных электронов на МО легко прогнозируются магнитные (парамагнитные и диамагнитные) свойства молекул. По распределению электронов между связывающими и разрыхляющими МО возможна оценка прочности молекул. Таким образом, ММО обладает прогнозными возможностями в отношении иных характеристик молекул по сравнению с МВС.

Перейдем к более подробному рассмотрению природы МО и принципов их формирования из АО. При этом при описании МО будем опираться, насколько это возможно, на аналогию между МО и АО.

МО характеризуются *квантовыми числами*, от которых зависит их энергия и форма (см. раздел 6.5). Главное квантовое число n имеет те же значения, которые известны для АО. По мере роста величины n МО занимают разные оболочки в молекуле, которые как в атомах, так и в молекулах обозначают буквами $K, L, M \dots$. Квантовое число l также имеет одинаковый смысл для АО и МО. Магнитное квантовое число заменено новым квантовым числом λ . Численные значения λ для МО: $-\lambda \dots 0 \dots +\lambda$. Вспомним, что для АО: $-l \dots 0 \dots +l$. Наряду с числами для обозначения λ используются буквенные обозначения:

λ	0	± 1	± 2	
Обозначение	σ	π	δ	

Используя метод ЛКАО (см. раздел 8.1), МО можно получать линейной комбинацией АО. При комбинации $1s$ -АО ($l = 0$) образуется только σ -молекулярная орбиталь. Из p -АО ($l = 1$) могут образовываться σ - и π -молекулярные орбитали, а из d -АО ($l = 2$) могут образовываться σ -, π - и δ -молекулярные орбитали. В обозначении МО

обычно сохраняют символы АО, из которых они образованы, например $\sigma 1s$, $\sigma 2p_z$, $\pi 2p_x$, $\pi 2p_y$ и т.д. С учетом того, что из двух АО образуются две МО – одна связывающая и одна разрыхляющая, вводятся соответствующие обозначения, например $\sigma 1s$ (связывающая) и $\sigma^* 1s$ (разрыхляющая).

Существуют некоторые правила, в соответствии с которыми осуществляют линейную комбинацию АО, приводящую к получению МО. Основные из них:

1. АО должны иметь относительно близкие энергии.

Если молекулы образуются из атомов одного и того же элемента, то это правило выполняется безусловно. Для гетероатомных молекул его роль возрастает вплоть до полного исключения взаимодействия.

2. АО должны обладать одинаковым характером симметрии относительно оси связи (см. раздел 8.3 и рис. 8.11).

3. Относительное положение атомов должно обеспечивать наиболее полное перекрывание их АО.

Иными словами, необходимо, чтобы радиальные волновые функции (см. раздел 6.5) обеих орбиталей хорошо перекрывались в направлении связи, что повышает величину интеграла перекрывания (см. раздел 8.1).

Рассмотрим роль условий симметрии при линейной комбинации АО для двухатомных молекул. Фактически мы уже касались этой проблемы, обсуждая критерии положительного перекрывания атомных орбиталей (см. раздел 8.3 и рис. 8.11). Положительное перекрывание АО происходит только при соблюдении условий симметрии, причем в результате перекрывания могут образовываться или σ -, или π -связи. В первом случае знак волновых функций АО при вращении их относительно линии связи не изменяется, а во втором – изменяется, причем одинаково для обеих АО. При несоблюдении условий симметрии АО и при различной их ориентации (фактическое невыполнение третьего правила) положительное перекрывание АО не происходит. Можно даже сказать, что в этих случаях происходит «отрицательное перекрывание».

Развивая далее идею перекрывания АО, перейдем к их линейной комбинации с образованием МО, включая σ - и π -МО. Схемы перекрывания АО, приведенные на рис. 8.11, преобразуем в схемы линейных комбинаций АО, результатом которых являются связывающие и разрыхляющие МО. Соответствующие схемы показаны на рис. 8.18.

На рис. 8.18 приведены не все возможные комбинации АО. Но этот набор МО вполне удовлетворяет образованию двухатомных молекул элементов первого и второго периодов. К тому же некоторые комбинации АО неустойчивы из-за невыполнения первого правила. Например, $1s$ - и $2s$ -АО имеют достаточно различающиеся энергии, что препятствует их комбинации, по крайней мере, в двухатомных гомоядерных молекулах. Такие комбинации становятся возможными в гетероядерных молекулах, примеры которых рассмотрим несколько позднее.

Двухатомные гомоядерные молекулы. При образовании двухатомных гомоядерных молекул комбинация $2s$ -АО осуществляется аналогично комбинации $1s$ -АО. Но атомы элементов второго периода наряду с $2s$ -АО сохраняют также $1s$ -АО. Роль последних при образовании МО проиллюстрирована на рис. 8.19. Поскольку $1s$ -АО значительно меньше по размеру, чем $2s$ -АО, то при сближении атомов происходит перекрывание только $2s$ -АО. Таким образом, $1s$ -электроны остаются локализованными на атомах и практически не участвуют в образовании МО.

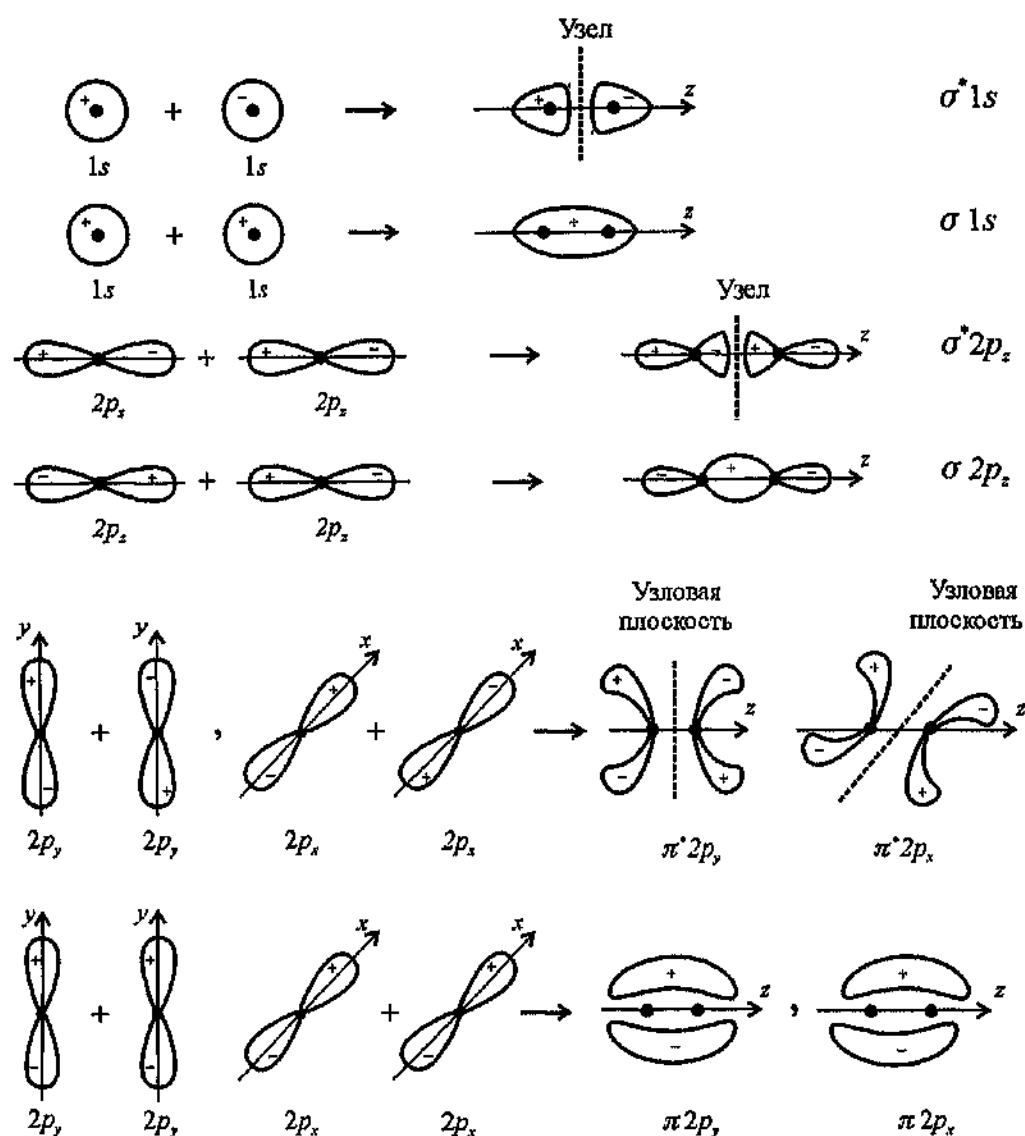


Рис.8.18. Схемы образования МО для двухатомных молекул элементов первого и второго периодов (знаки волновых функций выбраны произвольно и их можно менять на обратные (все одновременно)).

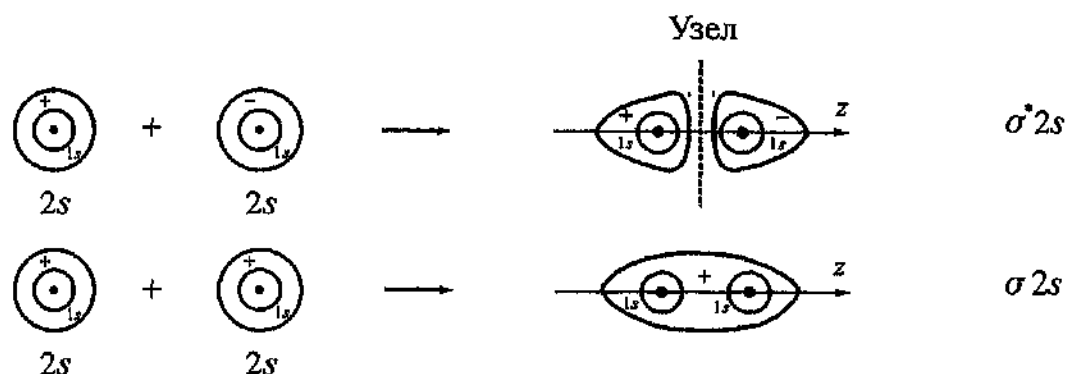
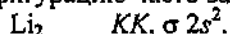


Рис. 8.19. Схема образования МО $\sigma 2s$ и $\sigma^* 2s$

В общем виде электронную конфигурацию молекулы Li_2 можно записать следующим образом: $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2$.

Но поскольку МО $\sigma 1s^2$ и $\sigma^* 1s^2$ не вносят вклад в связывание, то электронную конфигурацию часто записывают в упрощенной форме:



Буквы K указывают на наличие «невозмущенных» K -оболочек атомов, объединенных в молекулу.

Таким же образом можно записать электронную конфигурацию молекулы Na_2 , указав K - и L -оболочки.



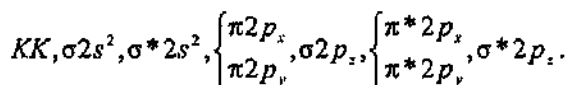
Уместно напомнить, что молекулы Li_2 и Na_2 существуют только в газовой фазе, а в твердом состоянии между атомами этих элементов возникают металлические связи (см. раздел 8.1).

Составим электронную конфигурацию молекулы Be_2 :



Количества электронов на связывающей ($\sigma 2s^2$) и разрыхляющей ($\sigma^* 2s^2$) МО равны. Следовательно, порядок связи равен нулю. Такая молекула не может быть устойчивой, что подтверждено экспериментально.

Образование двухатомных молекул p -элементами второго периода основывается на формировании двух базисных серий МО. Первая из них включает в себя МО, расположенные в следующей последовательности по мере увеличения их энергии:



МО $\pi 2p_x$ и $\pi 2p_y$, или $\pi^* 2p_x$ и $\pi^* 2p_y$, объединены парами, и т.к. МО в каждой паре имеют одинаковые энергии, то такие МО называют вырожденными. Приведенная базисная серия справедлива для двухатомных гомоядерных молекул B_2 , C_2 , N_2 .

Во второй базисной серии порядок относительного положения МО по энергии несколько изменяется:

$$KK, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_z, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_x \\ \pi 2p_y \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi^* 2p_x \\ \pi^* 2p_y \end{matrix} \right\}, \sigma^* 2p_z.$$

Соответствующая серия МО обнаружена у молекул O_2 , F_2 .

Заполнение МО электронами происходит, начиная с самой низкой по энергии МО, а затем в последовательности возрастания их энергии. Согласно принципу запрета Паули на каждой из них может быть не более двух электронов с противоположными спинами. Пары вырожденных орбиталей, например $\pi 2p_x$ и $\pi 2p_y$, заполняются электронами в соответствии с правилом Гунда. Порядок связи в молекуле составляет $\frac{1}{2}$ от разности между общими количествами электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях (см. раздел 8.1).

Примеры диаграмм уровней энергии молекулярных орбиталей приведены на рис. 8.20.

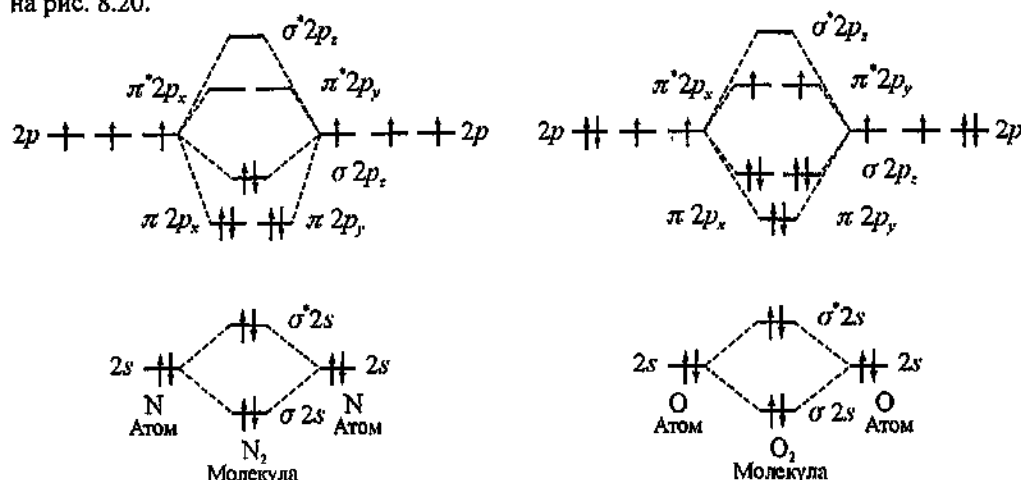


Рис. 8.20. Диаграммы уровней энергии атомных и молекулярных орбиталей азота и кислорода (*K*-оболочки на диаграммах опущены)

Согласно диаграммам молекулы N_2 и O_2 обладают следующими электронными конфигурациями:

$$N_2 \quad KK, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_x^2 \\ \pi 2p_y^2 \end{matrix} \right\}, \sigma 2p_z^2,$$

$$O_2 \quad KK, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_z^2, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_x^2 \\ \pi 2p_y^2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi^* 2p_x^1 \\ \pi^* 2p_y^1 \end{matrix} \right\}.$$

Определим порядок связи в молекулах. Поскольку обе МО L -оболочки ($\sigma 2s^2$ и $\sigma^* 2s^2$) полностью заполнены электронами, то их можно не включать в расчет.

$$\text{Порядок связи } (N_2) = \frac{6-0}{2} = 3.$$

$$\text{Порядок связи } (O_2) = \frac{6-2}{2} = 2.$$

МВС приводит к таким же результатам: $N \equiv N$ и $O = O$.

С помощью ММО удастся предсказать такое свойство молекул, как *магнетизм*. Вне магнитного поля молекулы N_2 и O_2 магнетизм не проявляют. В магнитном поле они проявляют магнетизм двух типов: *диамагнетизм* и *парамагнетизм*. Как известно, диамагнитные вещества выталкиваются из магнитного поля, а парамагнитные – втягиваются в магнитное поле. В диамагнитных молекулах все электроны находятся в спаренном состоянии. Поэтому молекулы N_2 диамагнитны. Если в молекулах имеются неспаренные электроны, то такие молекулы парамагнитны. В молекуле O_2 присутствуют два неспаренных электрона на $\pi 2p_x$ - и $\pi 2p_y$ -молекулярных орбиталях, следовательно, молекула O_2 парамагнитна.

Уместно заметить, что МВС не позволяет предсказывать парамагнетизм молекул. Согласно МВС при образовании молекулы O_2 все непарные электроны атомов O включаются в образование общих электронных пар, что не соответствует фактическому парамагнетизму молекул кислорода.

Пример 8.11. Используя ММО, построим энергетическую диаграмму МО молекулы B_2 , составим электронную конфигурацию этой молекулы, определим порядок связи в ней и сделаем прогноз относительно свойственного ей типа магнетизма.

Решение. Составим электронную конфигурацию атома бора: $B 1s^2 2s^2 2p^1$.

Бор является p -элементом второго периода, и МО молекулы B_2 можно построить на основе первой из приведенных базисных серий МО. Молекула B_2 характеризуется следующей электронной конфигурацией:

$$B_2 \quad KK, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi 2p_x^1 \\ \pi 2p_y^1 \end{array} \right.$$

Электронная диаграмма МО молекулы B_2 приведена на рис. 8.21.

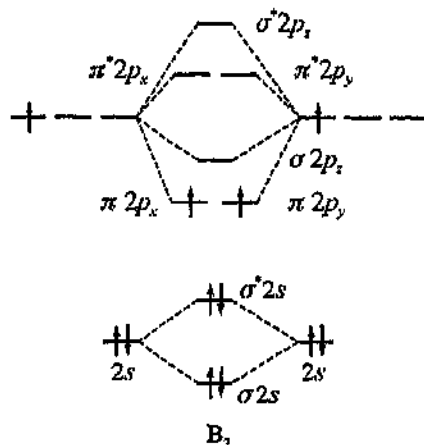


Рис. 8.21. Диаграмма уровней энергии атомных и молекулярных орбиталей бора (K -оболочка на диаграмме опущена)

$$\text{Порядок связи } (B_2) = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$

За счет неспаренных электронов на $\pi 2p_x$ - и $\pi 2p_y$ -молекулярных орбиталях молекула B_2 парамагнитна.

Для двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода прослеживается взаимосвязь между порядком связи, энергией связи и длиной связи (табл.8.8).

Т а б л и ц а 8.8. Порядок, энергия и длина связи для двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода

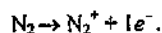
Свойства молекул	Li ₂	(Be ₂)	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	(Ne ₂)
Порядок связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Энергия связи, кДж/моль	110	-	290	602	942	493	154	-
Длина связи, нм	0,267	-	0,159	0,124	0,110	0,121	0,143	-

Примечание: молекулы, заключенные в круглые скобки, не стабильны; энергия и длина связей – экспериментальные величины.

Общая тенденция такова, что в данных молекулах с увеличением порядка связи энергия связи возрастает, а длина связи уменьшается. Однако строгая корреляция между этими величинами отсутствует.

Пример 8.12. Используя ММО, рассмотрим ион N_2^+ в отношении тех же характеристик, которые были определены для молекулы B_2 в примере 8.11.

Решение. Ионизация связана с потерей электрона



Поэтому число электронов в ионе N_2^+ будет меньше на один по сравнению с нейтральной молекулой. Электронная конфигурация иона N_2^+ :

$$N_2^+ \quad KK, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi 2p_x^2 \\ \pi 2p_y^2 \end{array} \right\}, \sigma 2p_z^1.$$

Диаграмма уровней энергии МО иона N_2^+ соответствует той, которая приведена для N_2 на рис. 8.20, но за счет ионизации на $\sigma 2p_z$ -МО останется только один электрон.

$$\text{Порядок связи } (N_2) = \frac{5-0}{2} = 2,5.$$

Ион N_2^+ парамагнитный.

Комментарий: на примере иона N_2^+ понятно, что порядок связи может иметь нецелочисленные значения.

Двухатомные гетероядерные молекулы. Такие молекулы отличаются от гомоядерных молекул тем, что входящие в их состав атомы характеризуются неодинаковыми значениями электроотрицательности. Если различие электроотрицательностей атомов небольшое, то молекулу можно рассматривать приближенно как гомоядерную. Примером может служить молекула NO, образованная атомами соседних по периодической системе элементов. С учетом суммы электронов атомов N и O электронную конфигурацию молекулы NO можно записать следующим образом:

$$NO \quad KK, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi 2p_x^2 \\ \pi 2p_y^2 \end{array} \right\}, \sigma^* 2s^2 \left\{ \begin{array}{l} \pi^* 2p_x^1 \\ \pi^* 2p_y^0 \end{array} \right\}.$$

$$\text{Порядок связи } (NO) = \frac{6-1}{2} = 2,5.$$

Ион NO парамагнитный.

Однако электроотрицательность атомов O несколько выше, чем атомов N и фактически энергия $2s$ -АО атома O заметно понижается по сравнению с энергией $2s$ -АО атома N за счет усиления притяжения электронов к ядру. В итоге в молекуле NO связывающие МО оказываются ближе по энергии к АО кислорода, а разрыхляющие – к АО азота. Этот эффект еще более усиливается, когда полярность молекул возрастает.

Примером молекулы с более высокой полярностью связи может служить молекула HF. Проведем более подробный анализ возможных комбинаций АО в этой молекуле. Электронные конфигурации атомов: H $1s^1$, F $1s^2 2s^2 2p^5$. Возможные комбинации АО определяются тремя правилами, изложенными в начале данного раздела. Согласно второму правилу сразу же можно исключить из построения МО комбинации H $1s$ -АО и F $2p_x, 2p_y$ -АО, как не отвечающие условию симметрии (см. также раздел 8.3 и рис.8.11,е). Этому условию не противоречит комбинация

$$\psi(\text{HF}) = C_1\psi_{1s}(\text{H}) + C_2\psi_{2s}(\text{F}) + C_3\psi_{2p_z}(\text{F}). \quad (8.10)$$

Комбинация трех АО приводит к образованию трех МО. С учетом симметрии АО все три МО должны быть σ -типа. Их удобно обозначать 1σ , 2σ и 3σ .

Исходя из геометрических соображений, можно ожидать, что вклад атомных орбиталей $\psi_{2s}(\text{F})$ в образование МО будет небольшим. Действительно, при сближении атомов H и F в первую очередь встречаются друг с другом атомные орбитали $\psi_{1s}(\text{H})$ и $\psi_{2p_z}(\text{F})$, которые и вступают в комбинацию. Их взаимодействие приводит к основному выигрышу энергии при образовании молекулы. В этих условиях $2s$ -электроны в значительной мере остаются на атоме F. Поскольку $2p_x$ - и $2p_y$ -электроны полностью сохраняются на атоме F, то связь между атомами H и F возникает почти исключительно за счет сложения $\psi_{1s}(\text{H})$ - и $\psi_{2p_z}(\text{F})$ -волновых функций. Это положение в упрощенной форме было использовано ранее для построения фрагмента энергетической диаграммы для молекулы HF (см. раздел 8.1, рис.8.3). Полная диаграмма для молекулы HF приведена на рис. 8.22. В образовании МО участвуют H $1s$ -АО и валентные F $2s$ -, F $2p$ -АО. F $1s$ -электроны остаются на АО.

В соответствии с новыми обозначениями МО электронную конфигурацию молекулы HF записывают в следующей форме:

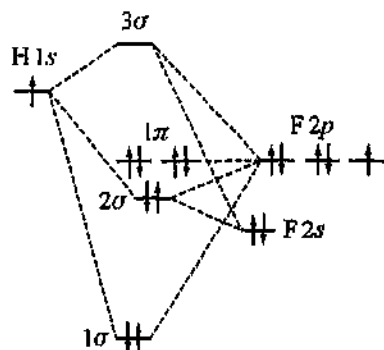
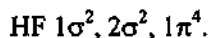


Рис.8.22. Диаграмма энергетических уровней МО в молекуле HF (К-оболочка опущена, она относится только к атому F)

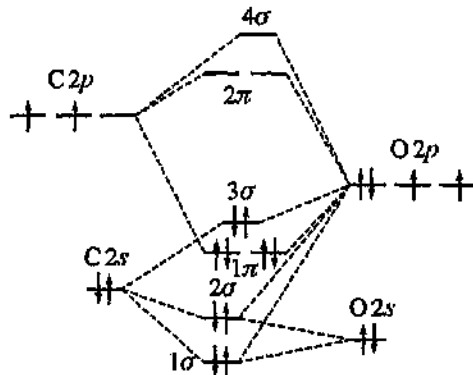


Рис.8.23. Энергетические диаграммы атомных и молекулярных орбиталей CO (К-оболочка молекулы CO опущена)

Из диаграммы видно, что основной вклад в образование молекулы HF вносит 1σ -МО. За счет 2σ -МО выигрыш энергии значительно меньше. $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали по симметрии соответствуют π -МО и составляют две вырожденные МО на уровне 1π .

Они не вносят вклад ни в связывание, ни в разрыхление, и их называют *несвязывающими орбиталями*.

На основе диаграммы молекулы HF можно сделать еще один полезный вывод. Менее электроотрицательный атом H основной вклад вносит в образование разрыхляющей МО, он ближе к ней по энергии. И наоборот, более электроотрицательный атом F основной вклад вносит в образование связывающей МО. Этот вывод справедлив и для других двухатомных молекул, составленных из атомов элементов с разной электроотрицательностью. Нахождение связывающих электронов дальше от атома H и ближе к атому F соответствует природе полярной связи в молекуле HF.

В полярных молекулах становится затруднительным определение порядка связи.

Пример 8.13. Для молекулы CO известна электронная конфигурация: $1\sigma^2, 2\sigma^2, 1\pi^4, 3\sigma^2$. Энергетическая диаграмма МО молекулы CO приведена на рис. 8.23. Определим свойства CO.

Решение. Электронные конфигурации атомов: C $1s^2 2s^2 2p^2$ и O $1s^2 2s^2 2p^4$.

Если бы электроотрицательности C и O были близки, то диаграмма МО молекулы CO была бы подобна молекуле N_2 . Но их электроотрицательности различаются существенно, и более электроотрицательный атом O вносит больший вклад в связывающие МО, а атом C как менее электроотрицательный – в разрыхляющие МО. В молекуле CO четыре σ -МО и четыре π -МО. В образование σ -связей вносят вклад АО: C $2s$, O $2s$, C $2p_z$ и O $2p_z$; а в образование π -связей – АО: C $2p_x, 2p_y$ и O $2p_x, 2p_y$.

Исходя из различия значений электроотрицательности атомов C ($\chi = 2,5$) и O ($\chi = 3,5$), можно было ожидать, что молекула CO будет проявлять хорошо выраженную полярность, причем частичный положительный заряд будет сосредоточен на атоме H, а частичный отрицательный – на атоме O. В действительности молекула CO оказалась малополярной ($\mu = 0,1 D$), и, что особенно удивительно, отрицательная сторона диполя обращена к атому C. Объяснение этим фактам нашли в том, что 3σ -МО проявляет значительный разрыхляющий характер. Но как известно, заселение электронами разрыхляющих МО усиливает нахождение электронов вблизи атомов, обладающих меньшими значениями χ . Общий баланс вклада электронов в МО молекулы CO таков, что чуть более вероятно их нахождение вблизи атома C, чем вблизи атома O.

Комментарий. Молекула CO способна участвовать в образовании комплексных соединений с металлами. Электронная пара на 3σ -МО в значительной мере проявляет несвязывающий характер, подвижна и легко образует координационные связи с атомами металлов. Интересным является также то, что 2π -МО молекулы CO способны образовывать π -связи с d -АО атомов металлов.

Полиатомные гомо- и гетероатомные молекулы. Для них особенности образования МО в значительной мере связаны с геометрией молекул. Если в молекуле сочетаются σ - и π -МО, то общая картина МО может быть весьма сложной. Для ее упрощения нередко рассматривают отдельно σ -связи как результат перекрывания АО вдоль связей (с учетом гибридизации АО) и π -МО как линейные комбинации АО, а в энергетические диаграммы включают только π -МО.

Наиболее простой для рассмотрения представляется молекула BeH_2 . В ее состав входят атомы, включающие в себя следующие АО: Be $1s^2 2s^2 2p^0_x, 2p^0_y, 2p^0_z$ и H $1s^1$. МВС определяет эту молекулу как линейную (см. раздел 8.3). Пусть ось молекулы соответствует направлению оси z . Рассмотрим возможности образования МО. $1s$ -АО представляется внутренней для атома Be и не доступна для перекрывания с АО соседних атомов. Атомные орбитали H $1s$ (их две), Be $2s$ и Be $2p_z$ удовлетворяют по симметрии условию образования σ -МО. Из четырех АО образуются четыре σ -МО. Поскольку Be $2p_x, 2p_y$ -АО не могут участвовать в комбинации с H $1s$ -АО, они составят две несвязывающих π -орбитали. Четыре валентных электрона атомов H и Be размещаются на

двух связывающих σ -МО. Электронная конфигурация молекулы: $1\sigma^2, 2\sigma^2$. Диаграмма уровней энергии МО молекулы BeH_2 приведена на рис.8.24.

Порядок связи в молекуле BeH_2 равен двум. МВС также предсказывает образование двух связей. Но электроны на МО делокализованы, они принадлежат всем атомам молекулы.

Молекула NH_3 согласно МВС имеет геометрическую форму треугольной пирамиды. Сориентируем молекулу вдоль оси z , проходящей через атом N (см. рис. 8.14). Три атома H находятся в углах треугольника в основании пирамиды. Вначале можно рассмотреть взаимодействие только атомов H этой группы между собой. Для трех H $1s$ -АО возможны три линейные комбинации: одна a и две e (дважды вырожденные орбитали). Новые обозначения орбиталей вводятся в связи с тем, что треугольная группировка атомов H не отвечает «цилиндрической» симметрии, необходимой для σ -связи. Каждая из трех полученных комбинаций как единичная орбиталь вступает во взаимодействие с $2s$ - и $2p$ -АО азота. Орбиталь a совпадает по симметрии с орбиталями N $2s$ и N $2p_z$. Комбинации трех таких орбиталей приводят к образованию трех молекулярных орбиталей: $1a$, $2a$ и $3a$. Две e -орбитали от группировки атомов H и $2p_x$, $2p_y$ -орбитали от атома N образуют четыре МО: $1e$ (две) и $2e$ (две). В конечном итоге диаграмма уровней энергии МО молекулы NH_3 приобретает тот вид, который показан на рис. 8.25.

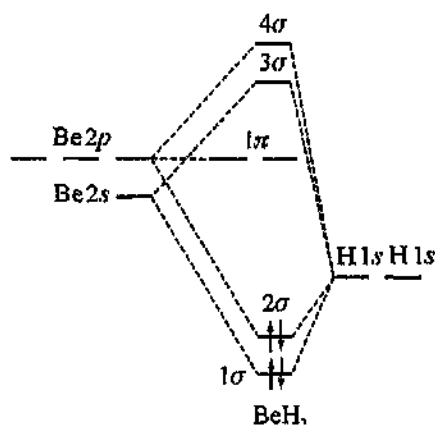


Рис.8.24. Диаграмма уровней энергии МО в молекуле BeH_2

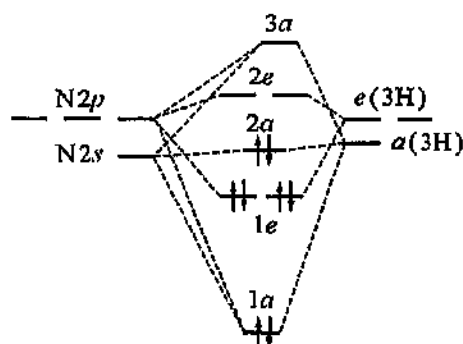


Рис.8.25. Диаграмма уровней энергии МО в молекуле NH_3

Электронная конфигурация молекулы NH_3 : $1a^2 1e^4 2a^2$. Особого внимания заслуживает орбиталь $2a^2$. Ее можно отнести к несвязывающим. Она в значительной мере локализована на атоме N. Благодаря подвижности электронов $2a^2$ -орбитали молекула NH_3 может участвовать в образовании координационных связей.

Плоские тригональные молекулы и ионы. Молекулы BF_3 , BCl_3 и NO_3^- , CO_3^{2-} отличаются от молекулы аммиака не только геометрической формой, но и электронной конфигурацией центрального атома. Их состав можно представить общей формулой AX_3 . Оба вида атомов, A и X, относятся к p -элементам. Их атомы характеризуются полным набором атомных орбиталей, $1s2s2p_x2p_y2p_z$, что осложняет характер их

комбинаций при образовании МО. Чтобы упростить методику анализа таких молекул, приложение ММО ограничивают только π -МО.

Представим себе, что плоскость молекулы AX_3 совпадает с плоскостью xy . В этой плоскости будут ориентированы орбитали s , p_x и p_y и перпендикулярно плоскости – орбитали p_z . Вначале ограничимся комбинациями орбиталей p_z атомов X. Три комбинации X p_z -АО позволяют получить три новых орбитали. Далее анализируют комбинации последних с A p_z -АО. Математически доказано (выкладки опускаются), что только одна из комбинаций X p_z -АО способна давать ненулевое перекрывание с A p_z -АО. В итоге получаются две МО: 1π (связывающая) и 3π (разрыхляющая).

Две другие комбинации X p_z -АО остаются как две несвязывающие орбитали (2π -уровень), принадлежащие группировке из трех атомов X. Диаграмма уровней энергии π -МО молекул AX_3 , обладающих плоской тригональной геометрической формой, показана на рис. 8.26.

Общее число валентных электронов на атомах, образующих молекулу AX_3 , составляет 24. Из них 6 электронов размещаются на π -МО, а 18 электронов – на σ -МО, лежащих в плоскости молекулы. Анализ σ -МО осуществляют с помощью МВС (см. раздел 8.3). Для нас важным представляется то, что молекула содержит только одну связывающую π -МО. Эта орбиталь является многоцентровой, т.е. распространяется на все атомы молекулы AX_3 . Согласно МВС в молекуле три связи А–Х. Таким образом, на каждую из них приходится $1/3$ пары электронов, находящихся на π -МО. В соответствии с природой МО эти электроны делокализованы и принадлежат всем атомам молекулы.

Молекула C_6H_6 (бензол) также содержит молекулярные π -орбитали. Молекула имеет правильную гексагональную геометрическую форму. Если ее разместить в плоскости xy , то орбитали H $1s$, C $2s$, C $2p_x$ и C $2p_y$ будут располагаться в этой плоскости, а орбитали C $2p_z$ – в направлении оси z , ориентированной перпендикулярно плоскости xy . Согласно МВС в плоскости xy образуются σ -связи с участием H $1s$ -орбиталей и C sp^2 -гидридных орбиталей. Приложение ММО касается C p_z -орбиталей.

Линейные комбинации шести атомных p_z -орбиталей приводят к образованию шести π -МО: трех связывающих и трех разрыхляющих. Электронная конфигурация молекулы: $1\pi^2 2\pi^4$, где 2π – дважды вырожденные МО.

Диаграмма энергетических уровней π -МО в молекуле C_6H_6 приведена на рис. 8.27.

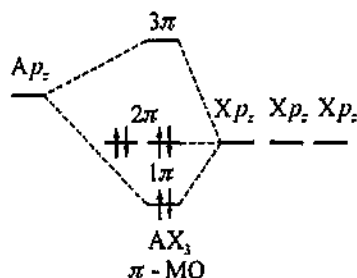


Рис.8.26. Диаграмма уровней энергии π -МО в молекуле AX_3 (плоская тригональная)

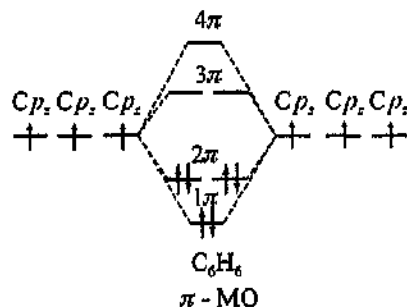


Рис.8.27. Диаграмма энергетических уровней π -МО в молекуле C_6H_6

Форма π -МО показана на рис. 8.28.

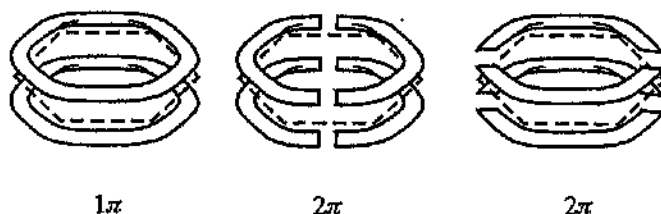


Рис.8.28. Форма π -МО в молекуле C_6H_6 (штриховыми линиями показано плоское шестиугольное кольцо, включающее оси σ -связей)

Самая низкая по энергии 1π -МО представляет собой два шестиугольных объемных кольца, расположенные одно выше, а другое ниже плоскости, в которой размещены оси σ -связей. Две вырожденные 2π -МО представляют собой кольца с разрывом, т.е. имеют дополнительную узловую плоскость. Электроны, находящиеся на π -МО, делокализованы, они принадлежат всем атомам бензольного кольца. Иначе говоря, происходит сопряжение связей, т.е. образование многоцентровых делокализованных π -МО. Поскольку основной вклад в связь вносят электроны 1π -МО, то на упрощенных схемах химических связей в молекуле C_6H_6 часто ограничиваются изображением только 1π -МО.

Пример 8.14. Согласно МВС молекула O_3 изображается в форме двух резонансных структур:



Поскольку резонансные структуры в действительности не существуют, применим приближение ММО для объяснения возможности делокализации электронов в молекуле O_3 за счет образования π -МО.

Решение. Разместим молекулу O_3 в плоскости xz . Каждый атом О характеризуется набором АО валентной оболочки: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Из них в плоскости xz размещаются $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_z$ -АО, и перпендикулярно этой плоскости ориентирована $2p_y$ -АО. Те АО, которые ориентированы в плоскости xz , образуют sp^2 -гибридные орбитали и участвуют в формировании σ -связей. Центральный атом О образует σ -связи и сохраняет неподеленную пару электронов (всего 4 электрона). Каждый из двух других атомов О образует по одной σ -связи и сохраняет по две неподеленные пары электронов (всего по 5 электронов). Таким образом, при условии sp^2 -гибридизации АО атома О в системе σ -связей оказываются задействованными 14 электронов. Три атома О вместе вносят в молекулу 18 валентных электронов. Следовательно, 4 электрона остаются для образования π -МО.

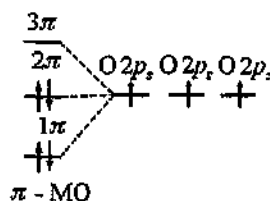


Рис.8.29. Диаграмма энергетических уровней π -МО в молекуле O_3

Три p_z -АО вступают в три линейные комбинации, которые приводят к формированию трех МО: 1π (связующая), 2π (несвязующая) и 3π (разрыхляющая). Электронная конфигурация π -МО в молекуле O_3 : $1\pi^2 2\pi^2$. Диаграмма энергетических уровней π -МО для молекулы O_3 приведена на рис. 8.29.

С учетом σ - и π -связей порядок каждой связи в молекуле O_3 равен 1,5. Пара электронов, размещенных на 1π -МО, делокализована и является общей для всех трех атомов О. Отсюда следует также то, что все связи в молекуле O_3 энергетически равноценны и это отвечает действительности.

Пример анализа химической связи в молекуле O_3 с помощью ММО показывает, что можно избежать применения теории резонанса в химии, т.к. по отдельности взятые резонансные структуры не соответствуют реальным молекулам. Но несмотря на это, теорию резонанса продолжают использовать как простой и наглядный путь объяснения характеристик некоторых молекул. Например, длина связей в молекуле CO_2 , которую представляют структурой Льюиса $O=C=O$, в действительности меньше, чем в других молекулах со связями $C=O$. Теория резонанса позволяет представить молекулу CO_2 тремя резонансными структурами:



Вклад резонансных структур с тройной связью объясняет уменьшение среднего значения длины связи.

8.5. Металлическая связь. Металлы, полупроводники, сверхпроводники

Существует несколько теоретических подходов к объяснению металлической связи. С позиций химии этот тип связи удобно рассматривать в приближении метода молекулярных орбиталей (см. раздел 8.1). Используются исходные положения ММО, разработанные для молекул, которые распространяются на случай бесконечных трехмерных структур. В этих условиях молекулярные орбитали, образующиеся из валентных атомных орбиталей, сливаются в энергетические зоны. Электроны, заполняющие энергетические зоны, становятся делокализованными, т.е. принадлежащими всем атомам кристаллической решетки. Приближение ММО к металлической связи называют *зонной теорией*.

Металлы. Рассмотрим более подробно образование энергетических зон в металлах. Ранее были приведены кривые потенциальной энергии и соответствующая им

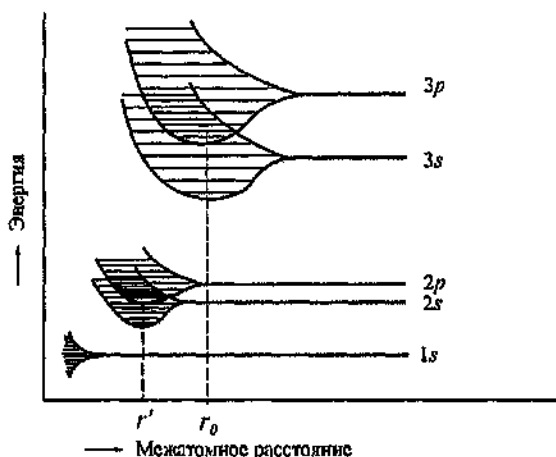


Рис.8.30. Кривые потенциальной энергии, энергетические уровни и энергетические зоны в $Na_{(к)}$ (штриховка не выражает заселенность энергетических зон электронами)

диаграмма энергетических уровней МО для молекул Li_4 (см. раздел 8.1, рис.8.4). Картина была упрощена за счет исключения из рассмотрения уровня $1s$. На примере $Na_{(к)}$ полный набор потенциальных кривых, включая орбитали $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ и $3p$, показан на рис. 8.30.

При большом числе атомов в металле формируются энергетические зоны. Ширина энергетических зон зависит от расстояния между атомами, которое определяет степень перекрывания их АО. Большая ширина $3s$ - и $3p$ -зон и высокая степень их перекрывания достигаются в случае, когда межатомные расстояния становятся равными r_0 . При том же межатомном расстоянии $1s$ -,

2s- и 2p-орбитали атомов Na не перекрываются друг с другом и сохраняются в дискретном состоянии, т.е. каждая из них остается связанной с определенным атомом. Если бы удалось далее сблизить атомы, то при межатомном расстоянии r' произошло бы образование энергетических зон на уровнях 2s и 2p. Для образования энергетической зоны на 1s-уровне потребовалось бы еще большее сближение атомов, что принципиально возможно при очень высоких давлениях. Например, доказано, что при давлениях порядка 10^6 атм возможно существование металлического водорода.

Металлический водород получают ударным сжатием жидкой пленки молекулярного водорода толщиной 0,5 мм, помещенной между наковальнями из монокристаллов Al_2O_3 , при давлении 2М бар (1 бар = 10^5 Па). Его электропроводность ($\approx 2000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) такая же, как у расплавов Cs и Rb. Однако механизм образования металлического водорода еще не вполне изучен.

Спектроскопические исследования (рентгеновские эмиссионные спектры) подтверждают, что внутренние электронные уровни представлены атомными орбиталями. Переходы электронов между ними проявляются в спектре в виде острых пиков. Если в переходах участвуют валентные электроны металлов, то в спектре регистрируются широкие полосы, характерные для делокализованных электронов, находящихся в энергетических зонах.

Исследование широкого круга веществ спектроскопическим методом указывает на разные варианты положения в них энергетических зон относительно друг друга. Энергетические зоны могут быть разделены запрещенной зоной, или, иначе говоря, энергетической щелью (см. рис. 8.31, а). В другом варианте энергетические зоны взаимно перекрываются и между ними нет энергетической щели (см. рис. 8.31, б).

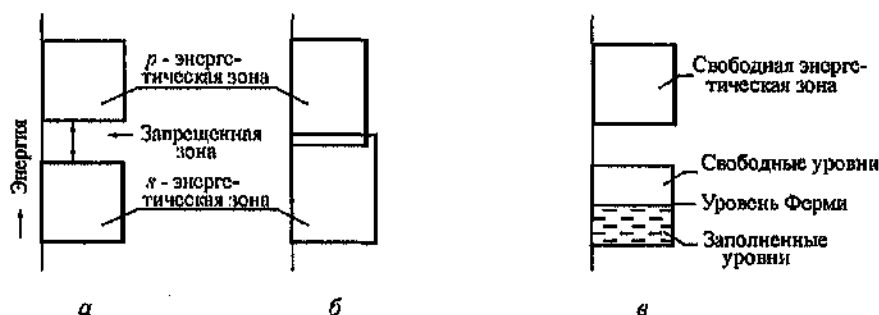


Рис.8.31. Схемы s- и p-энергетических зон в твердых телах при отсутствии (а) и наличии (б) взаимного перекрывания и схема частичного заполнения электро-нами энергетической зоны при $T = 0 \text{ К}$ (в)

Возможны также неодинаковые заполнения электронами одной и той же энергетической зоны. Так, s-зона может быть полностью заполнена электронами, например в $Mg_{(к)}$, т.к. его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. И эта же зона полузаполнена, например в $Na_{(к)}$ – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (см. рис.8.31, в). В последнем случае при $T = 0 \text{ К}$ строго соблюдается такое распределение электронов, при котором в нижней половине зоны все энергетические уровни (состояния) полностью заполнены электронами, а в ее верхней половине – совершенно свободны от электронов. Самый высокий заполненный уровень энергетической зоны называется уровнем Ферми (см. рис.8.31, в).

Энергетические уровни квантованы, но в условиях образования энергетической зоны различие энергии между ними становится очень малым. Поэтому энергетиче-

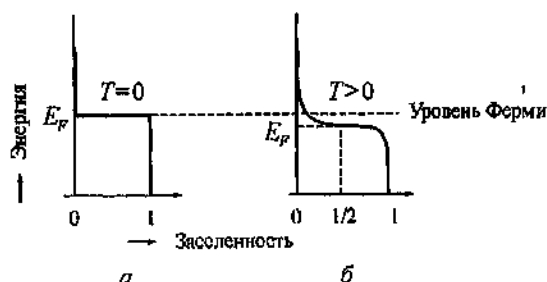
ские уровни, расположенные вблизи уровня Ферми, близки по энергии. Даже небольшого повышения энергии достаточно, чтобы некоторые электроны преодолели уровень Ферми и перешли на свободные энергетические уровни. Этот переход электронов в графической форме показан на рис. 8.32.

Рассмотрим влияние температуры на заселенность (f) уровней в энергетических зонах. Согласно статистике Ферми – Дирака заселенность f определяется распределением

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}, \quad (8.11)$$

где E – энергия данного электронного уровня; E_F – энергия Ферми, которая характеризует энергию уровня при $f = 1/2$; k – константа Больцмана.

При $T = 0$ E_F соответствует уровню Ферми (см. рис. 8.32, а) и $f = 1$ для всех значе-



ний $E \ll E_F$. При $T > 0$ $f \approx 1$ при всех значениях $E \ll E_F$ и $f \approx 0$ при всех значениях $E \gg E_F$. Однако при $E \approx E_F$ заселенность f может принимать значения в интервале от 0 до 1 (см. рис. 8.32, б).

Зависимость величины f от T при $(E - E_F) \gg kT$ выражается соотношением

$$f \approx e^{-(E-E_F)/kT}, \quad (8.12)$$

которое соответствует классическому распределению Больцмана.

Согласно соотношению (8.12) при повышении T заселенность энергетических уровней выше уровня Ферми ($E > E_F$) возрастает, а в той части энергетической зоны, которая ниже уровня Ферми ($E < E_F$), возникают вакансии. Эти процессы протекают эквивалентно друг другу.

Если энергетическая зона полностью заполнена электронами, то энергетическое поле не может воздействовать на движение электронов, т.к. у них нет свободы в изменении состояния, что предопределяется принципом запрета Паули. Такая ситуация реализуется в диэлектриках, когда нижняя энергетическая зона, например s -зона, полностью заполнена электронами, а верхняя энергетическая зона, например p -зона, совершенно свободна от электронов, а между ними – широкая запрещенная зона (см. рис. 8.31, а).

При частичном заполнении энергетической зоны принцип запрета Паули не ограничивает возможности электронов приобрести дополнительную энергию в электрическом поле и двигаться в соответствии с направлением поля. Происходит это в металлах. В щелочных металлах s -зона полузаполнена и, следовательно, половина энергетических уровней остаются свободными при $T = 0$. При $T > 0$ перераспределение электронов приводит к накоплению большого числа непарных электронов как ниже, так и выше уровня Ферми, что создает условия для электропроводности. Щелочно-земельные металлы имеют s -зону, полностью заполненную электронами. Но она перекрывается p -зоной, что создает условия для перехода электронов на свобод-

ные уровни. У элементов d -блока вакантные энергетические уровни могут быть в d -зоне. Кроме того, $(n-1)d$ -зона перекрывается ns -зоной, что открывает возможности для дополнительного расщепления и перераспределения электронов.

Полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками. В полупроводниках заполненная и свободная от электронов зоны разделены небольшой по ширине запрещенной зоной. Полупроводниковые свойства проявляются в условиях, когда в свободной зоне появляются электроны, или в заполненной зоне – незанятые парами электронов некоторые энергетические уровни (состояния). Зонная теория позволяет более детально описать свойства полупроводниковых материалов.

Полупроводники подразделяются на собственные и примесные. *Собственные полупроводники* – это чистые вещества, такие как Si и Ge. Их полупроводниковые свойства связаны с поступлением небольшого числа электронов из зоны, заполненной электронами, в зону, свободную от электронов. *Примесные полупроводники* – это сложные по составу материалы, уровень проводимости которых определяется содержанием строго определенных добавок, которые называют легирующими компонентами. Именно легирующие компоненты передают часть электронов в зону проводимости (n -полупроводники) или забирают часть электронов из заполненной зоны (p -полупроводники).

У кремния и германия (собственные полупроводники) зонная структура существенно отличается от той, которую мы рассмотрели для металлов на примере щелочных и щелочно-земельных элементов. Если бы в $\text{Si}_{(K)}$ и $\text{Ge}_{(K)}$ образовались s - и p -зоны, испытывающие взаимное перекрывание, а электронов для их полного заполнения, как известно, недостаточно, то эти элементы были бы металлами. В действительности картина иная, что и обуславливает полупроводниковые свойства Si и Ge. Начнем с обсуждения кремния.

Кремний отличается по структуре от металлов. Например, если Na обладает объемноцентрированной кубической решеткой и его координационное число равно восьми, то у Si – алмазоподобная структура и его координационное число равно четырем. Можно представить, что каждый атом Si в решетке находится в центре тетраэдра и окружен четырьмя соседними атомами Si, образуя с ними равноценные химические связи. Атомы Si имеют sp^3 -гибридные орбитали. При образовании химической связи Si–Si за счет двух АО возникают две МО: σ -МО связывающая и σ^* -МО разрыхляющая. В итоге перекрывания многих σ -МО образуется энергетическая зона, заполненная электронами. Аналогичное перекрывание σ^* -МО приводит к образованию энергетической зоны, свободной от электронов. Далее происходит так, как мы уже описывали. Часть электронов из заполненной зоны переходит в зону проводимости (без этого она была бы свободной от электронов зоной), и появляются носители зарядов (рис. 8.33, а). В зоне проводимости накапливаются электроны – носители отрицательного заряда, они создают электронный тип проводимости (n -тип, от лат. negative).

В заполненной зоне появляются электронные вакансии – носители положительного заряда, их называют *дырками*, а соответствующий тип проводимости – дырочной проводимостью (p -тип, от лат. positive). p -тип проводимости осуществляется путем перехода соседнего электрона в дырку, а на месте его образуется новая дырка.

Если процесс продолжается, то дырка, а вместе с ней и положительный заряд, перемещаются в направлении, противоположном движению электрона.

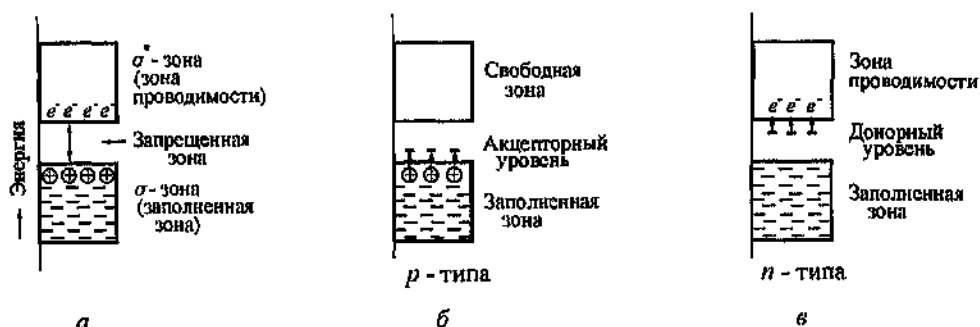


Рис.8.33. Пути возникновения полупроводниковой проводимости в собственных (а) и примесных полупроводниках р-типа (б) и n-типа (в)

Собственные полупроводники не вполне удобны для практического применения, т.к. уровень их проводимости существенно зависит от T и наличия случайных примесей.

Кремний может стать примесным полупроводником, если в его состав ввести легирующие компоненты. В качестве легирующих компонентов часто выбирают элементы IIIA группы, у атомов которых на валентном уровне меньше электронов, чем у Si. Например, атом $\text{Ga}[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^1$ имеет на $1e^-$ меньше. Или выбирают элементы VA группы, у которых, наоборот, валентных электронов больше, чем у Si. Из них типичным является мышьяк, $\text{As}[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$. Введение в состав образцов Si легирующих компонентов из числа элементов разных групп приводит к образованию полупроводников разного типа.

Добавка Ga к Si составляет молярную долю лишь около $10^{-2} \%$. Атомы Ga замещают часть атомов Si в кристаллической решетке. Занимая позицию атома Si, каждый атом Ga должен участвовать в образовании четырех связей. Для этого ему нужно четыре электрона. Но он имеет только три валентных электрона. Поэтому одна связь Ga-Si становится электронодефицитной. Соответствующий этой связи энергетический уровень не попадает в заполненную электронами зону Si. Он остается в виде индивидуального энергетического уровня (атомной орбитали) и располагается немного выше по энергии относительно заполненной зоны Si. Этот уровень называется акцепторным, т.к. в результате термического возбуждения на него легко переходят электроны из заполненной зоны Si (см. рис.8.33, б). В самой зоне образуются дырки. Кремний, легированный галлием, становится полупроводником р-типа.

Замена части атомов Si в его кристаллической решетке атомами As приводит к образованию донорного уровня, включающего в себя атомные орбитали As, которые содержат избыточные электроны. Этот уровень располагается несколько ниже по энергии относительно свободной зоны кремния. Электроны с донорного уровня могут переходить в свободную зону Si, превращая ее в зону проводимости (см. рис.8.33, в). Носителями отрицательных зарядов являются электроны. Легирование кремния мышьяком позволяет получить полупроводник n-типа.

$\text{Ge}_{(к)}$ имеет структуру, подобную структуре $\text{Si}_{(к)}$, и на его основе также получают полупроводники p - и n -типа. В качестве легирующих компонентов выбирают те же элементы, которые используют при легировании кремния.

Примесные полупроводники обладают гораздо большим уровнем проводимости по сравнению с собственными полупроводниками. У примесных полупроводников есть и другие преимущества. Тип полупроводника и уровень его проводимости можно целенаправленно регулировать, задавая легирующий компонент и его концентрацию в составе Si или Ge . Важно, чтобы они перед этим были хорошо очищены от других примесей.

Пример 8.15. Известно, что «арсенид галлия» является полупроводником. На основе Ga-As готовят полупроводники как n -, так и p -типа. Более того, один и тот же монокристалл арсенида галлия может проявлять с одного края свойства n -полупроводника, а с другого – свойства p -полупроводника. Дадим объяснение этим явлениям.

Решение. Составим электронные конфигурации элементов: $\text{Ga} [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$; $\text{As} [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$. По числу валентных p -электронов два атома Ga-As соответствуют двум атомам Ge-Ge в $\text{Ge}_{(к)}$. Если в составе арсенида галлия соблюдается молярное отношение $\text{Ga} : \text{As}$, равное 1:1, то число электронов, приходящихся на одну связь Ga-As , будет таким же, как в случае связи Ge-Ge . Можно сказать, что пара атомов Ga-As изoelekтронна паре атомов Ge-Ge . Поэтому арсенид галлия указанного состава является собственным полупроводником, подобно $\text{Ge}_{(к)}$ или $\text{Si}_{(к)}$.

Далее допустим, что в материал введен избыток Ga . Химические связи в нем частично станут электронодефицитными. Такой полупроводник относится к p -типу. Если в материал ввести избыток атомов As , то в нем появятся донорные энергетические уровни, поставляющие электроны в зону проводимости. Образуется полупроводник n -типа.

Монокристалл арсенида галлия стехиометрического состава можно обогатить с одного края галлием, а с другого края – мышьяком. Соответственно возникают проводимости p - и n -типов. Получается «электронный вентиль». Он пропускает электрический ток в одном направлении и не пропускает в другом. Ток идет только в том случае, когда дырки и электроны перемещаются навстречу друг другу. Если они двигаются в противоположные стороны, то вентиль «закрывается». Внутренняя разность потенциалов становится равной внешней.

Подобным образом изготавливают полупроводники, включающие в свой состав другие элементы IIIA и VA групп. Их обозначают общей формулой $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

Дополнение. Арсенид галлия применяют также в качестве лазера. В этом материале можно накопить энергию путем возбуждения и перевода электронов из заполненной зоны в зону проводимости. Быстрый обратный переход электронов на энергетические уровни, которые они занимали до возбуждения, приводит к излучению строго определенной длины волны (когерентное излучение). Интенсивность излучения лазера увеличивают, устанавливая на концах лазерного тела специальные зеркала, которые возвращают фотоны излучения для накопления энергии внутри лазера.

Полупроводниковые материалы имеют разные области применения. Путем соединения вместе полупроводников n - и p -типа изготавливают *транзисторы*. Зависимость проводимости от температуры позволяет использовать подобные материалы в качестве *термисторов*. Проводимость некоторых полупроводниковых материалов зависит от действия света (фотопроводимость), и на их основе изготавливают *светочувствительные элементы*. Полупроводниковые материалы используют и как лазеры. Вместе с тем хорошо известны газовые лазеры, основу которых составляют, например, благородные газы.

Сверхпроводники – это вещества, которые проводят электрический ток без сопротивления. Другим их интересным свойством является проявление эффекта Мейснера, заключающегося в выталкивании слабого магнитного поля из объема сверхпро-

водящего образца. Очень важная характеристика сверхпроводников — критическая температура T_k , ниже которой устанавливается состояние сверхпроводимости. Имеет значение также напряженность внешнего магнитного поля H . Существуют критические уровни H_k , выше которых сверхпроводимость сразу или постепенно (для разных типов сверхпроводников по-разному) исчезает.

Явление сверхпроводимости открыл в 1911 г. голландский ученый Хейке Камерлинг-Оннес. Он обнаружил, что Hg и Pb теряют сопротивление электрическому току при температурах, близких к абсолютному нулю. В последующие 75 лет были найдены другие металлы и их сплавы, обладающие сверхпроводниковыми свойствами, и значение T_k удалось поднять до 23 K. Среди них особый интерес представляют сплавы Nb: Nb₃Sn ($T_k = 22$ K), Nb₃Ge ($T_k = 23,2$ K). На их основе изготавливают сверхмощные магниты.

На первый взгляд, несколько неожиданным представляется то, что отсутствует корреляция между сверхпроводимостью металлов и их проводимостью при обычных температурах. Так, лучшие проводники электрического тока — Cu, Ag и Au — не обладают свойством сверхпроводимости, но сверхпроводниками являются Hg, Pb, Nb, которые не относятся к хорошим проводникам.

Природа явления сверхпроводимости до конца не понятна. Полагают, что в кристаллической решетке металлов в местах, где усиливается влияние положительного поля ядер, образуются пары электронов (электронные пары Купера). Они в меньшей степени испытывают рассеяние под действием колеблющихся атомов по сравнению с единичными электронами и лучше сохраняют направленность своего движения в электрическом поле.

Функционирование металлических сверхпроводников требует охлаждения их до низких температур, которые обеспечивает только жидкий He. Это очень дорогая технология, и в течение многих лет прилагались усилия, чтобы вывести критическую температуру T_k за уровень 77 K, который обеспечивается жидким N_{2(ж)}: $T_{кип} = -195,8$ °C. В таких условиях затраты на поддержание эффекта сверхпроводимости можно сократить на несколько порядков по сравнению с затратами при использовании жидкого He.

Прорыв в науке о сверхпроводниках произошел в 1986 г. Швейцарские физики Г.Беднорц и А.Мюллер обнаружили материал со сверхпроводимостью при 30–35 K. Этот результат еще не решил задачу вывода T_k на уровень выше 77 K, но сенсация состояла в том, что сверхпроводником оказалась керамика, приготовленная на основе оксидов La, Ba и Cu. Материал имел состав La_{2-x}Ba_xCuO₄, где x — изменяемый коэффициент. Удалось отойти от металлов и поднять величину T_k . С этого момента началась эра высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Г.Беднорцу и А.Мюллеру присуждена Нобелевская премия (1987 г.).

Вскоре уровень T_k удалось поднять выше 77 K (Ву с сотрудниками, февраль 1987 г.). Была создана знаменитая керамика «123» (неформальное название), идеализированный состав которой выражается формулой YBa₂Cu₃O₇, $T_k = 93$ K. В последующие 2–3 года значение T_k удалось поднять до 135 K и даже выше. Появились надежды создать сверхпроводники, работающие при температурах, близких к комнатной.

Некоторые итоги исследований, выполненных в области сверхпроводников в 20-м столетии, показаны в табл.8.9.

Т а б л и ц а 8.9. Некоторые сверхпроводники и соответствующие значения T_K

Сверхпроводник	T_K, K	Сверхпроводник	T_K, K
Hg	4,2	$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	30-36
Pb	7,2	$RBa_2Cu_3O_7, RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Y, La, Nd, Sm, Tu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)	85-95
Nb	9,2	$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 3$)	108
Nb_3Sn	18,0	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	122
Nb_3Ge	23,2	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	135

Природа керамических сверхпроводников так же, как и металлических, ещё не в полной мере осмыслена. Но с некоторыми положениями согласны многие исследователи. Проанализируем имеющуюся информацию с химических позиций и в упрощенной форме.

Основная часть известных в настоящее время неметаллических ВТСП обладает структурами, производными от перовскита (рис.8.34).

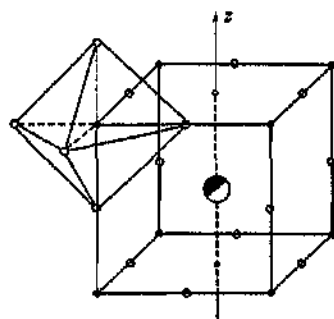


Рис. 8.34. Структура перовскита ABX_3 : $\circ$ —A, $\bullet$ —B, $\circ$ —X

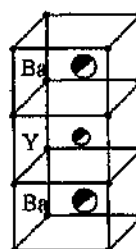


Рис.8.35. Позиции атомов металлов в структуре $YBa_2Cu_3O_7$: $\bullet$ —Cu

Состав соединений со структурой перовскита выражается общей формулой ABX_3 . Электронной ячейкой данной структуры является куб (см. рис. 8.34). В центрах кубов располагаются крупные катионы: Ca^{2+} , Ba^{2+} и др. Меньшие по размеру катионы (в типичных перовскитах ионы Ti^{4+}) занимают места в углах куба. Анионы, например O^{2-} , находятся на ребрах куба. Координационное число (КЧ) катиона A по отношению к ближайшим соседям — анионам X — равно 12. Каждый катион B окружен анионами X по октаэдру (КЧ = 6). Для наглядности один из октаэдров изображен на схеме структуры перовскита (см. рис.8.34).

Накопленный опыт показывает, что если соединение имеет структуру перовскита, то это еще не гарантирует его сверхпроводниковые свойства. Имеют значение состав и некоторые особенности структуры соединений. Многие ВТСП содержат ионы меди. Кроме того, им свойственен дефицит ионов кислорода. Состав керамики типа «123» (см. рис.8.35) выражается формулой $R Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, где $R = Y, La$ и др., δ — изменяемый коэффициент. Особые свойства ионов Cu^{2+} заключаются в том, что они обла-

дают способностью диспропорционировать в твердой фазе ($2\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{3+}$). Нецелочисленные значения коэффициента δ (т.е. нестехиометрический характер соединений) при отклонении степени окисления меди от двух являются предпосылкой проявления соединениями сверхпроводимости.

За счет дефицита ионов O^{2-} в такой структуре понижается координационное число ионов меди ($\text{КЧ} < 6$). К тому же ионы Cu^{2+} способны искажать собственное октаэдрическое окружение (d^9 , эффект Яна-Теллера). Расстояние $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ вдоль оси z возрастает (см. рис. 8.34), и в плоскости xy появляются достаточно обособленные слои, координация ионов Cu^{2+} в которых ограничивается тетрагональной пирамидой или даже плоским квадратом. Основные значения приобретают связи $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ в слоях. Они образуются путем перекрывания $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди и $2p_x, 2p_y$ -АО кислорода. Связывающие и разрыхляющие МО образуют зоны, что приводит к делокализации электронов, а соединение приобретает металлический тип проводимости. Степень окисления меди играет при этом важную роль. Если средняя степень окисления меди находится в диапазоне от +2,05 до +2,25, то проявляется дырочная проводимость (ВТСП типа «123», соединения Bi- и Tl-семейств), а если в диапазоне от +1,8 до 1,9, то соединение приобретает электронную проводимость (ВТСП типа Nd_2CuO_4).

Для проявления соединением сверхпроводимости важным представляется также чередование в структуре проводящих слоев CuO_2 и изолирующих межслоев BaO , SrO , TlO^+ , BiO^+ , Ca^{2+} , Y^{3+} или др. Под влиянием ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} «межслоев» и дырок, находящихся в слоях CuO_2 , образуются куперовские пары, с которыми связана сверхпроводимость.

Вышеприведенное описание природы сверхпроводимости в ВТСП можно принять лишь как упрощенную модель сложного явления. Ситуация такова, что практические результаты в этой области опережают уровень теоретических разработок. Успешные работы по синтезу ВТСП открывают перспективу создания высокоэффективных образцов приборов и машин.

Перспективы применения высокотемпературных сверхпроводников весьма впечатляющи. Вот некоторые примеры. Будут созданы сверхбыстродействующие вычислительные устройства. Ожидается, что скорость обработки цифровых сигналов удастся увеличить примерно на два порядка. Сверхпроводники способны без омических потерь пропускать ток высокой плотности ($10^9-10^{10} \text{ А/м}^2$), что позволит строить линии электропередач большой протяженности. Другое применение – создание мощных магнитов. На их основе планируется сконструировать генераторы и двигатели нового типа. Уже функционируют и вновь строятся ускорители заряженных частиц, оснащенные магнитами, работающими в режиме сверхпроводимости. Широко используются при диагностике заболеваний медицинские томографы. Созданы диагностические устройства, способные реагировать даже на изменение психического состояния человека. Сооружаются и испытываются установки для осуществления управляемых термоядерных реакций, магнитное поле необходимо в них для удержания высокотемпературной плазмы. Создаются сверхпроводящие индуктивные накопители энергии, которые в сотни раз превосходят по мощности известные в настоящее время устройства аналогичного назначения. Для накопления энергии возможно использование также левитирующих маховиков.

Кроме того, сверхпроводники применяются в трансформаторах с малыми потерями энергии, в сверхскоростном наземном транспорте на магнитной подвеске (опытный образец такого поезда создан в Японии, он развивает скорость до 500 км/ч), в сепараторах обогащения и очистки полезных ископаемых, отходов производств. Будут созданы также неизвестные пока виды техники.

В заключение отметим, что на пути практического применения ВТСП еще встречается немало технических трудностей, их предстоит преодолеть.

8.6. Межмолекулярные силы

Межмолекулярные силы – это силы взаимодействия между молекулами. При образовании молекул валентные электроны атомов обычно переходят на МО и исчерпывают возможность вносить вклад в формирование новых химических связей. Поэтому возникает вопрос относительно природы тех сил, которые обеспечивают переход веществ, построенных из молекул, в жидкое и твердое (молекулярные кристаллы) состояния. Изменение фазовых состояний испытывают Ne и другие более тяжелые благородные газы. Они не образуют собственных молекул, и их переход в конденсированные состояния обеспечивается силами, возникающими непосредственно между атомами.

Межмолекулярные силы проявляются не только в конденсированных состояниях веществ. Ван-дер-Ваальс обнаружил межмолекулярное взаимодействие в реальных газах при повышенных давлениях (см. раздел 4.9).

Основные типы сил, участвующих во взаимодействии между молекулами, – это *силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи*. В некоторых случаях их роль становится заметной при взаимодействиях не только между молекулами, но и внутри молекул.

Межмолекулярные силы можно сопоставить по величине энергии с ионными и ковалентными связями. Наиболее вероятные значения соответствующих энергий приведены в табл.8.10.

Т а б л и ц а 8.10. Наиболее вероятные интервалы энергий для различных типов связей

Тип связей	Энергия, кДж/моль
Силы Ван-дер-Ваальса	01–10
Водородные связи	10–40
Ионные связи	100–1000
Ковалентные связи	100–1000

Межмолекулярные силы слабее по энергии других видов химической связи. Но их влияние на свойства веществ существенно, а в ряде случаев они полностью определяют состояние вещества. Рассмотрим межмолекулярные силы более подробно.

Силы Ван-дер-Ваальса включают в себя несколько видов взаимодействий: *ориентационное диполь-дипольное* ($E_{ор}$), *индукционное* ($E_{инд}$) и *дисперсионное* ($E_{дисп}$). В скобках указаны символы энергии для каждого вида взаимодействия. Природа их проиллюстрирована схемами, приведенными на рис. 8.36.

Если две молекулы одного и того же вещества или различных веществ представляют собой постоянные диполи, то они притягиваются друг к другу противоположно заряженными краями и соответствующим образом ориентируются в пространстве (см. рис. 8.36,а). Так проявляется *ориентационное диполь-дипольное* взаимодействие.

Величина средней энергии ориентационного диполь-дипольного взаимодействия $E_{ор}$ определяется следующим уравнением:

$$E_{ор} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6 kT}, \quad (8.13)$$

где μ – дипольный момент молекулы; r – расстояние между молекулами; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

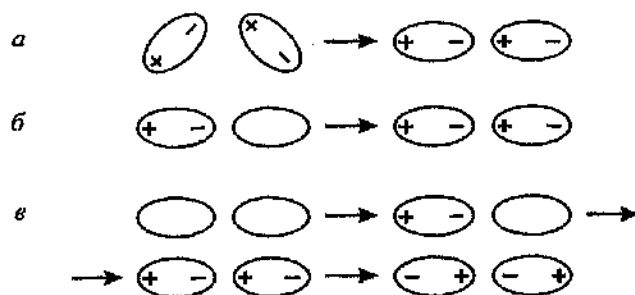


Рис.8.36. Силы Ван-дер-Ваальса, включающие в себя взаимодействия следующих видов: а – ориентационное диполь–дипольное, б – индукционное; в – дисперсионное

Как следует из уравнения (8.13), ориентационное взаимодействие усиливается (увеличивается выигрыш энергии) по мере повышения дипольного момента молекулы μ и понижения температуры T . Произведение kT отражает разупорядочивающее действие теплового движения.

Индукционное взаимодействие заключается в том, что полярная молекула вызывает поляризацию (индуцирует диполь) у соседней неполярной молекулы (см. рис. 8.36, б). Далее они ориентируются относительно друг друга в пространстве. В конечном итоге наблюдается взаимодействие: диполь – индуцированный диполь.

$$E_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}, \quad (8.14)$$

где α – поляризуемость.

Теоретически и экспериментально показано, что поляризуемость частицы, т.е. способность приобретать наведенный диполь, возрастает по мере увеличения ее размера. Это справедливо как для одноатомных, так и для полиатомных частиц.

Дисперсионное взаимодействие – это слабые силы притяжения между нейтральными атомами, например атомами благородных газов, или молекулами, включая неполярные молекулы.

Обычно предполагают, что электроны равномерно распределены вокруг ядер атомов. Но в атомах в короткие отрезки времени проявляется несимметричное распределение электронов и возникают мгновенные диполи. Диполь, возникший в одном атоме, индуцирует диполь в соседнем атоме, и между ними возникают силы притяжения (см. рис. 8.36, в). В последующий момент времени происходит перераспределение «электронной плотности» в атоме и диполь изменяет полюса. С соседним атомом происходит то же самое. При синхронизированной смене полюсов диполей между ними постоянно сохраняется притяжение, что приводит к выигрышу энергии $E_{\text{дисп}}$ равному

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{E_{\text{н}} \cdot \alpha^2}{r^6}, \quad (8.15)$$

где $E_{\text{и}}$ – энергия ионизации атома (молекулы).

Энергия дисперсионного взаимодействия в значительной мере определяется поляризуемостью α атомов или молекул. Величина α коррелируется со способностью вещества к рассеиванию (дисперсии) света, что и послужило основанием для выбора наименования этого вида взаимодействия.

На примере взаимодействия между атомами благородных газов можно проследить изменение величины $E_{\text{дисп}}$ в зависимости от поляризуемости атомов. Эту зависимость проиллюстрируем набором кривых потенциальной энергии межатомного взаимодействия, построенных для He, Ar и Kr (рис. 8.37).

Атомы He малы по размеру, слабо поляризуются, и энергия межатомного взаимодействия для них очень низка. Поэтому температура кипения жидкого гелия приближается к абсолютному нулю ($T_{\text{кип}} = -269,0^\circ\text{C}$). При обычном давлении гелий не переходит в кристаллическое состояние вплоть до $T = 0\text{ K}$. Этому мешает даже кинетическая энергия движения ядер атомов.

При переходе в группе VIIIA от гелия к последующим благородным газам размер их атомов быстро возрастает, энергия межатомного взаимодействия усиливается, и температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) и кипения ($T_{\text{кип}}$) повышаются.

Для Ne $T_{\text{пл}} = -248,6^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -246,0^\circ\text{C}$;

для Ar $T_{\text{пл}} = -189,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -186,0^\circ\text{C}$;

для Kr $T_{\text{пл}} = -157,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -153,6^\circ\text{C}$.

Рассмотренные виды межмолекулярных взаимодействий проявляются одновременно, но доля вклада каждого из них изменяется в зависимости от природы взаимодействующих частиц. В целом энергия межмолекулярного взаимодействия, $E_{\text{м.в}}$ определяется балансом энергий отдельных видов взаимодействий:

$$E_{\text{м.в}} = E_{\text{ор}} + E_{\text{ицд}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{от}}, \quad (8.16)$$

где $E_{\text{от}}$ – энергия отталкивания между частицами.

С учетом уравнений (8.14), (8.15) и (8.16) можно записать:

$$E_{\text{м.в}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^9}, \quad (8.17)$$

где A и B – величины, обобщающие свойства взаимодействующих атомов или молекул.

Обратим внимание на значения показателей степени у величины r в уравнении (8.17). Энергия притяжения между атомами или молекулами возникает только на близком расстоянии между ними (обратно пропорциональна r^6), а энергия отталкивания еще в большей мере зависит от расстояния (обратно пропорциональна r^9) и резко возрастает при дальнейшем сближении частиц. Баланс сил притяжения и отталкивания определяет форму кривых потенциальной энергии (см. рис.8.37).

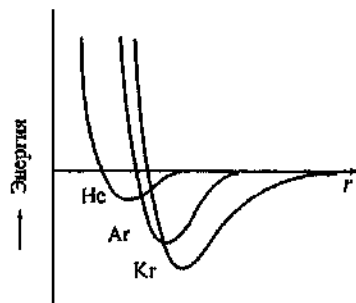


Рис.8.37. Кривые потенциальной энергии межатомного взаимодействия для He, Ar и Kr (r – межатомное расстояние)

Пример 8.16. Известно, что при комнатной температуре галогены находятся в разном физическом состоянии: фтор – газ, хлор – газ, бром – жидкость, йод – кристаллическое вещество. Объясним причину такого различия физического состояния галогенов.

Решение. Галогены образуют двухатомные молекулы: F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 . Фазовое состояние галогенов коррелируется с энергией межмолекулярного взаимодействия, порождаемого силами Ван-дер-Ваальса. В молекулах галогенов не проявляются постоянные диполи, и можно ожидать, что основной вклад в межмолекулярные силы будет вносить дисперсионное взаимодействие. Согласно уравнению (8.14) величина $E_{дисп}$, т.е. понижение энергии конденсированного состояния вещества по сравнению с энергией его свободных молекул, возрастает с увеличением поляризуемости молекул α и повышается от F к I . Поскольку энергия межмолекулярных связей возрастает в последовательности $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$, т.е. по мере увеличения молекулярной массы галогенов, то в той же последовательности увеличивается вероятность перехода веществ из газообразного состояния в жидкое и далее в твердое.

Действительно, F_2 $T_{кип} = -188^\circ C$, Cl_2 $T_{кип} = -34^\circ C$, Br_2 $T_{кип} = 60^\circ C$, $T_{пл} = -7^\circ C$ и I_2 $T_{пл} = 114^\circ C$.

Комментарий: $I_{2(к)}$ образует кристаллическую решетку молекулярного типа. Это означает, что она построена из молекул I_2 , связанных слабыми межмолекулярными силами. Нагревание $I_{2(к)}$ при атмосферном давлении вызывает его сублимацию, т.е. переход в газообразное состояние, минуя стадию плавления.

Пример 8.17. Даны значения теплот испарения некоторых веществ (из жидкого состояния). Так, известны значения:

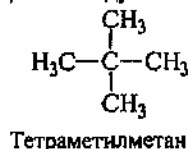
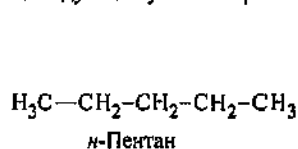
$H_2 \Delta H^\circ_{исп} = 0,9 \text{ кДж/моль}$; $O_2 \Delta H^\circ_{исп} = 6,8 \text{ кДж/моль}$; $Cl_2 \Delta H^\circ_{исп} = 20,4 \text{ кДж/моль}$. Объясним наблюдаемую последовательность увеличения значений $\Delta H^\circ_{исп}$ у этих веществ.

Решение. Теплота испарения, или энтальпия испарения, – это энергия, необходимая для разрыва межмолекулярных связей в жидкости. Молекулы H_2 , O_2 и Cl_2 неполярны. Основной вклад в межмолекулярные связи в этих веществах вносит дисперсионное взаимодействие. Его величина возрастает с увеличением размеров молекул, т.е. с увеличением их поляризуемости (см. пример 8.16). Размеры молекул увеличиваются в последовательности $r_{H_2} < r_{O_2} < r_{Cl_2}$. В этой же последовательности возрастают значения $\Delta H^\circ_{исп}$.

Комментарий. Приведенный пример показывает, что еще одно свойство, а именно теплота испарения жидкостей, зависит от энергии межмолекулярных связей. Ранее были названы температуры кипения и плавления (кристаллизации). Дополнительно отметим, что энергия межмолекулярных связей влияет также на поверхностное натяжение, капиллярные силы, вязкость и некоторые другие свойства жидкостей.

Пример 8.18. *n*-Пентан и тетраметилметан выражаются одной эмпирической формулой – C_5H_{12} , но имеют разные температуры кипения: $36,2$ и $9,5^\circ C$ соответственно. Необходимо объяснить различие температур кипения этих веществ.

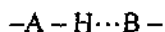
Решение. Составим структурные формулы *n*-пентана и тетраметилметана. Молекулы углеводородов неполярны и в жидком состоянии они связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса, энергия которых зависит от поляризуемости молекул. Молекулы тетраметилметана имеют более компактное строение, чем молекулы *n*-пентана, и поэтому в меньшей мере поляризуются. Силы Ван-дер-Ваальса между молекулами тетраметилметана слабее, чем между молекулами *n*-пентана.



Вывод: при качественной оценке энергии межмолекулярных взаимодействий необходимо учитывать не только состав, но и строение вещества.

Водородные связи являются другим важным типом межмолекулярных взаимодействий.

Водородные связи представляют собой слабые постоянно действующие силы между атомом Н, ковалентно связанным с очень электроотрицательным атомом А, и электроотрицательным атомом В, способным предоставить для образования связи свободную пару электронов. Водородную связь обозначают тремя точками:



Поскольку атом А характеризуется высокой электроотрицательностью, то связь А–Н становится полярной и на атомах проявляются частичные заряды

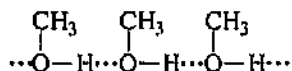


В атоме водорода только один электрон, и если его вероятность нахождения смещается к атому А, то экранирование ядра атома Н существенно ослабляется. За счет сильно выраженного положительного заряда атом Н приобретает способность притягивать к себе электронную пару соседнего электроотрицательного атома В. Только атом Н, не имеющий внутренних электронных уровней, допускает сближение атома В с собой на очень малое расстояние. Атом В не может достигать такого же сближения с другими катионами, т.к., начиная с иона Li^+ , они сохраняют внутренние уровни, заполненные электронами. Отсюда и название этого вида межмолекулярных связей – водородные связи.

Взаимодействие $H\cdots B$ в значительной мере имеет электростатический характер. Но определенный вклад вносит и донорно-акцепторное взаимодействие. Иначе трудно объяснить тот факт, что в соединениях с водородной связью цепочки $-A-H\cdots B-$ являются не линейными, а зигзагообразными, т.е. проявляется пространственная направленность связей.

Водородные связи образуются только с атомами наиболее электроотрицательных элементов. Из них четыре наиболее важных – F, O, N и Cl. Водородные связи могут действовать наряду с другими видами межмолекулярных взаимодействий, и когда водородная связь возникает, то общая энергия межмолекулярного взаимодействия существенно возрастает, что отражается на свойствах вещества.

Например, сопоставим температуры кипения двух веществ: CH_3SH , $T_{кип} = 6,0\text{ }^\circ C$ и CH_3OH , $T_{кип} = 64,5\text{ }^\circ C$. Полярность связи O–H значительно выше, чем связи S–H. Водородная связь реально проявляется только для групп OH. Возникновение межмолекулярных водородных связей приводит к ассоциации молекул спирта.



Температура кипения CH_3OH повышается по сравнению с температурой кипения близкого по составу вещества CH_3SH , не образующего межмолекулярных водородных связей.

На рис. 8.38 приведены температуры кипения гидридов элементов 2–5-го периодов.

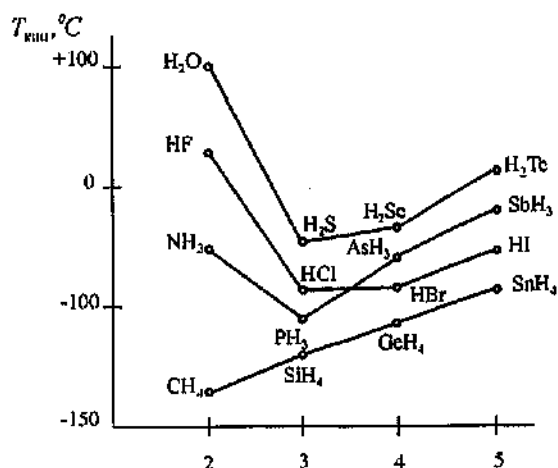
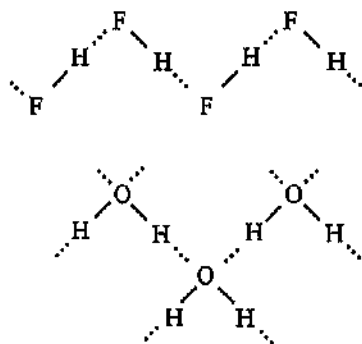


Рис. 8.38. Влияние водородной связи на температуры кипения гидридов элементов 2–5-го периодов

Ранее было показано, что значения $T_{\text{кип}}$ жидких веществ, в которых проявляются межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса, должны возрастать по мере увеличения их молекулярной массы. Но судя по характеру кривых, приведенных на рис. 8.38, из этой последовательности выпадают H₂O, HF и NH₃. Причина — возникновение в указанных веществах дополнительных межмолекулярных взаимодействий — водородных связей. Очень слабые водородные связи обнаружены также в HCl_(ж) и HCl_(к), но они практически не проявляются между молекулами HCl в водном растворе хлорида водорода.

Наиболее прочные водородные связи можно ожидать между молекулами HF, т.к. атомы F имеют самую высокую электроотрицательность среди химических элементов. Но H₂O_(ж) обладает более высоким значением $T_{\text{кип}}$, чем HF_(ж). Причина в том, что атом F образует одну водородную связь, а атом O — две, что проиллюстрировано на нижеприведенных схемах, которые показаны в упрощенном, плоском варианте.

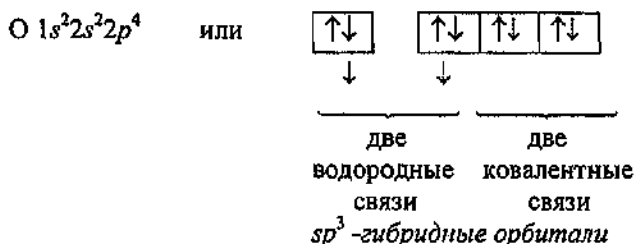


Различие в числе водородных связей, образуемых атомами F и O, проявляется в том, что молекулы HF объединяются в цепочки, а молекулы H₂O способны

формировать объемные (трехмерные) структуры, что в полной мере реализуется в кристаллах льда.

Водородные связи между молекулами HF сохраняются и при растворении фторида водорода в воде. Образующаяся при этом фтороводородная (плавиковая) кислота обладает аномально низкими кислотными свойствами по сравнению с другими галогеноводородными кислотами. Одна из основных причин указанной аномалии – образование водородных связей между молекулами HF.

Электронная конфигурация атома О объясняет возможность образования двух ковалентных и двух водородных связей.



Таким образом, каждый атом О может образовать четыре химических связи. В результате sp^3 -гибридизации АО химические связи направлены по тетраэдру относительно атома О. За счет направленности химических связей структура льда не является плотной и содержит пустоты (рис.8.39). Относительные направления ковалентных и водородных связей чередуются в пространстве случайным образом.

Вода, образующаяся при плавлении льда, сохраняет до 85 % водородных связей, что определяет многие ее аномальные свойства.

Аномальные свойства воды играют важную роль в природе. Вода плотнее льда, в то время как у большинства веществ твердое состояние, как наиболее упорядоченное, имеет большую плотность, чем жидкое. Лед содержит больше пустот в структуре по сравнению с водой. Он легче воды и плавает на ее поверхности. Поэтому в зимний период вода в больших водоемах замерзает только с поверхности. Если бы лед был плотнее воды, то он опустился бы на дно водоемов и в зимний период водоемы полностью бы промерзли, а в летний – оттаивали бы только с поверхности. Конечно, это повлияло бы на возникновение и развитие жизни на Земле.

Вода обладает наибольшей плотностью при температуре $+4,0\ ^\circ\text{C}$. Обычно плотность жидкостей понижается по мере роста температуры, т.к. усиливается движение молекул. Но для воды при повышении температуры одновременно проявляются два противоположно действующих эффекта: повышение плотности за счет разрушения части водородных связей и ее понижение в результате усиления поступательного и колебательного движения молекул. Максимум плотности воды при $4\ ^\circ\text{C}$ является результатом сложения температурных зависимостей, обусловленных указанными эффектами. Этой аномалией воды объясняется стабильность температуры в глубине морей и океанов.

При нагревании и испарении воды водородные связи разрываются. Такой процесс требует дополнительной энергии. Поэтому удельная теплоемкость воды ($C_m = 4,18\ \text{Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$) (см. раздел 5.2) и ее теплота испарения ($\Delta H^\circ_{\text{исп}} = 2257\ \text{Дж}/\text{г}$) существенно выше, чем у многих других веществ. Например, $\text{Hg}_{(\text{ж})}$ $C_m = 0,14\ \text{Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$ и $\Delta H^\circ_{\text{исп}} = 295\ \text{Дж}/\text{г}$. Высокие значения C_m и $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ воды играют очень важную роль в

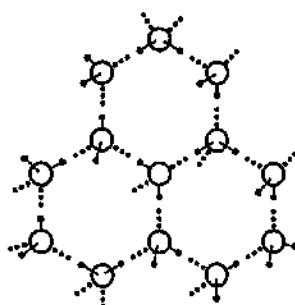
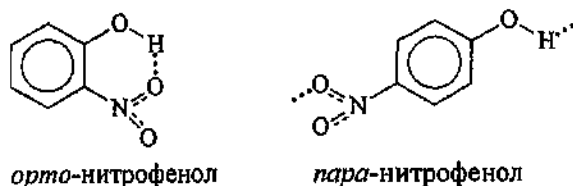


Рис.8.39. Схема структуры льда (три точки изображают водородную связь)

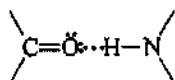
$\Delta H^\circ_{\text{исп}} = 295 \text{ Дж/г}$. Высокие значения C_m и $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ воды играют очень важную роль в формировании климата на нашей планете. Водой поглощается около 30 % солнечной энергии, достигающей поверхности Земли. При нагревании и испарении воды энергия поглощается, а при охлаждении и конденсации – выделяется. За счет этих процессов происходит стабилизация температурного режима на поверхности Земли. Кругооборот воды в природе вносит важный вклад в перераспределение энергии между географическими регионами.

Наряду с межмолекулярными водородными связями известны также **внутримолекулярные водородные связи**. Для их образования в молекуле должны содержаться атомы водорода с выраженным положительным зарядом $+\delta$, например группы $-\text{O}-\text{H}$, и электронодонорные атомы, например $=\text{O}$, а расстояние между ними не должно превышать то, которое свойственно водородным связям. Классическим примером молекул с внутримолекулярной водородной связью является *орто*-нитрофенол:



В молекуле *орто*-нитрофенола существуют условия, необходимые для образования внутримолекулярной водородной связи. В молекулах других изомеров нитрофенола (*мета*- и *пара*-нитрофенолы) такие условия не выполняются: атомы, способные взаимодействовать между собой с образованием водородной связи, расположены далеко друг от друга. Однако между молекулами двух последних изомеров нитрофенола существуют межмолекулярные водородные связи. Поэтому они отличаются от *орто*-нитрофенола по физическим и химическим свойствам. Так, различаются их температуры плавления: у *о*-нитрофенола $T_{\text{пл}} = 45^\circ\text{C}$, у *п*-нитрофенола $T_{\text{пл}} = 114^\circ\text{C}$.

Внутримолекулярные (и межмолекулярные) водородные связи выполняют важные функции в белках. С участием водородных связей формируется вторичная структура белка. Водородные связи возникают между атомами кислорода карбонильных групп и атомами водорода аминокислот, что иллюстрирует следующая схема:



Первичная структура белка определяется последовательностью расположения аминокислот в главной цепи молекулы. За счет внутримолекулярных водородных связей формируется вторичная структура белка, например α -спираль. В фибриллярных белках, например в кератине, может происходить дополнительное скручивание нескольких α -спиралей, расположенных параллельно.

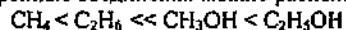
Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) образуют вторичные структуры – комплексы из двух полинуклеотидных цепей (двойные спирали). Специфичность структуры двойной спирали определяется водородными связями. ДНК служит универсальным хранителем и источником генетической информации.

Пример 8.19. Проведем качественную оценку относительного уровня значений $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ для соединений: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_4 и C_2H_6 . Расположим эти соединения в порядке увеличения значений их $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$.

Решение. Указанные соединения можно разделить на две группы. Соединения первой группы – CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (спирты) – содержат связи $\text{O}-\text{H}$, являются полярными (полярна связь $\text{O}-\text{H}$) и образуют межмолекулярные водородные связи. Вторая группа – CH_4 и C_2H_6 (алканы), их молекулы неполярны, и жидкое состояние они образуют преимущественно за счет дисперсионного взаимодействия между молекулами. Отсюда можно заключить, что соединения первой группы обладают более высокими значениями $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$, чем соединения второй группы.

Можно ожидать, что соединения внутри каждой группы также будут иметь различные значения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$. Межмолекулярные силы в спиртах включают в себя не только водородные связи, но и силы Ван-дер-Ваальса. Энергия последних несколько возрастает по мере роста молекулярной массы соединений (при их одинаковом типе строения). Поскольку энергия сил Ван-дер-Ваальса примерно на порядок меньше, чем энергия водородных связей, то можно ожидать лишь небольшого увеличения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ при переходе от CH_3OH к $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Межмолекулярное дисперсионное взаимодействие в соединениях CH_4 и C_2H_6 должно возрастать по мере увеличения их молекулярной массы. Соответственно можно ожидать роста величины $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ от CH_4 к C_2H_6 . Таким образом, по мере роста относительного уровня величин $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ рассмотренные соединения можно расположить в следующей последовательности:



Сопоставим результаты качественной оценки величин $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ с объективными справочными данными:

$\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ кДж/моль	CH_4	C_2H_6	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	8,2	14,7	34,5	38,5

Последовательность значений $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ такая же как при качественной оценке.

Пример 8.20. Даны набор веществ и соответствующие им температуры кипения $T_{\text{кип}}$ (в скобках):



Объясним, какому типу связи соответствуют температуры кипения каждого из этих соединений.

Решение. Самую низкую температуру кипения имеет жидкий HCl . Между его молекулами действуют, в основном, слабые силы Ван-дер-Ваальса. Температура кипения $\text{HF}_{(\text{ж})}$ значительно выше, чем $\text{HCl}_{(\text{ж})}$. Во фтористом водороде между молекулами существуют дополнительные водородные связи.

Внутри молекул SiCl_4 действуют ковалентные связи. Молекулы имеют тетраэдрическое строение и в целом неполярны. В $\text{SiCl}_{4(\text{ж})}$ возникают межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса, что предопределяет его относительно низкую температуру кипения. LiCl в расплавленном состоянии содержит ионы Li^+ и Cl^- , между которыми продолжают действовать силы связи. Энергия притяжения между противоположно заряженными ионами значительно выше, чем энергия межмолекулярных связей (см. табл. 8.8). Поэтому $T_{\text{кип}} \text{LiCl}_{(\text{ж})}$ также значительно превышает тот уровень, который свойственен соединениям с межмолекулярными связями.

Список рекомендуемой литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 558 с.
2. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 527 с.

3. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 165 с.
4. Шахпаронов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. М.: Знание, 1983. 63 с.
5. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
6. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высш. шк., 2000. 479 с.
7. Третьяков Ю.Д. Химия и технология ВТСП – основные направления развития // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т.34. № 4. С.436–445.
8. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. 2000. Т.69. № 1. С.3–40.
9. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1985. 304 с.
10. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1995. 221 с.

Вопросы к главе 8

- 8.1. Дайте определение понятию «химическая связь». Что происходит с энергией системы при образовании химической связи? Какую роль играют электроны при образовании связи между атомами? Что происходит с электронами при образовании связи? Подведите общий итог взаимодействиям, определяющим баланс сил, за счет которого поддерживается оптимальное расстояние между связанными атомами.
- 8.2. Назовите три основных типа химических связей. Каковы особенности распределения электронов между атомами в зависимости от типа связи между ними? Определите место в этой классификации полярной и координационной связей. Как можно предсказать тип возможной связи между атомами, зная значения электроотрицательности элементов?
- 8.3. Как образуется ионная связь? Опишите стадии процесса образования ионной пары $K^+ - A_{(r)}^-$, где K^+ – катион, A^- – анион (в общем виде), из частиц $K_{(r)}$ и $A_{(r)}$. Почему кривая потенциальной энергии образования ионной пары $K^+ - A_{(r)}^-$ из частиц $K_{(r)}$ и $A_{(r)}$ имеет минимум, соответствующий оптимальному расстоянию r_0 между зарядами (центрами заряженных частиц)?
- 8.4. Как образуется ковалентная связь? Приведите примеры молекулярных веществ, образованных за счет ковалентных связей. Чем отличается координационная (донорно-акцепторная) связь от ковалентной? Как представляют образование молекул с ковалентной связью с позиций метода валентных связей (МВС) и метода молекулярных орбиталей (ММО)?
- 8.5. Проанализируйте более подробно метод молекулярных орбиталей. В чем заключается сущность приближенного метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)? Чем можно охарактеризовать вероятность нахождения электронов в пространстве между ядрами атомов (в связывающей области)?

- 8.6. Как два варианта линейной комбинации волновых функций ψ_A и ψ_B объясняют образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей? Какая форма кривых потенциальной энергии образования ковалентной молекулы H_2 отражает уровень энергии $MO_{св}$ и $MO_{разр}$ (MO^*)? Как происходит заполнение электронами $MO_{св}$ и $MO_{разр}$? Что такое порядок связи?
- 8.7. Основными характеристиками химической связи являются энергия, длина и полярность. Что выражает каждая из этих характеристик связи?
- 8.8. Охарактеризуйте одинарные, двойные и тройные связи. Какова корреляция между кратностью связей и их энергией, длиной?
- 8.9. Как вычисляют суммарную энергию связей в многоатомных молекулах? Какова методика оценки энтальпии реакции с использованием известных значений $E_{св}$ для химических связей в молекулах реагентов и продуктов реакции? Какие ограничения существуют на пути использования этой методики?
- 8.10. Как можно оценить полярность химической связи, зная значения электроотрицательностей атомов элементов, образующих химическую связь? Что является мерой полярности молекул? В каких единицах выражается дипольный момент? Как можно дать оценку «доли ионности связи» в полярной молекуле?
- 8.11. В чем заключается главное отличие металлической связи от ионной и ковалентной? Справедливо ли утверждение о том, что металлы построены по принципу плотнейшей упаковки шаров, которыми являются катионы? Какую роль при образовании металлической связи играют валентные электроны атомов металлов? Если принять во внимание, что энтальпия атомизации металлов ΔH_a° отражает прочность связи в них, то дайте объяснение тому факту, что значения ΔH_a° для щелочно-земельных металлов выше, чем для щелочных металлов.
- 8.12. Каковы основные положения зонной теории металлов? Почему образование молекул металлов, состоящих из малого числа атомов, можно представить на основе метода молекулярных орбиталей, но для металлов в конденсированном состоянии, например для Li_n при $n \rightarrow \infty$, справедливой становится зонная теория?
- 8.13. В чем природа делокализованных электронов в металлах? Охарактеризуйте такие понятия, как «зона проводимости», «запрещенная зона». Каким образом с позиций зонной теории подразделяют материалы на металлы, диэлектрики и полупроводники?
- 8.14. Проанализируйте возможные корреляции между типом химических связей в соединении и его температурами плавления и кипения. Почему соединения, образованные из молекул с ковалентной связью, имеют низкие значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$? Чем объясняется влияние размеров катионов и анионов и величин их зарядов на значения $T_{пл}$ и $T_{кип}$ ионных соединений? Почему $T_{пл}$ и $T_{кип}$ имеют в среднем более высокие значения для переходных металлов по сравнению с такими же характеристиками для щелочных и щелочно-земельных металлов?

- 8.15. Почему растворимость ионных соединений в воде зависит как от величины зарядов их ионов, так и от соотношения размеров катионов и анионов?
- 8.16. Чем различаются электронная проводимость и ионная проводимость? Как влияет повышение температуры на изменение электронной проводимости металлов и полупроводников? Каким образом и в каких условиях проявляют электропроводность вещества с ионным типом связи?
- 8.17. Перейдем к более подробному обсуждению природы ионной связи. Какую характеристику иона называют координационным числом? Какие типичные ионные группировки соответствуют различным значениям координационного числа? Как на форму ионных группировок влияет отношение радиусов ионов с зарядами разных знаков?
- 8.18. Как типы кристаллических структур ионных соединений зависят от отношения радиусов ионов? Какие факторы приводят к тому, что происходят отклонения от данной зависимости?
- 8.19. Что означает термин «энергия кристаллической решетки»? Какая реакция лежит в основе определения энергии решетки? Каково соотношение между энергией кристаллической решетки и энтальпией реакции образования соли из ионов?
- 8.20. Как можно вычислить энергию взаимодействия ионов в кристаллической решетке E , используя уравнение Борна – Ланде? Что учитывают включенные в это уравнение постоянные Маделунга и Борна? Что означает отрицательный знак величины E ?
- 8.21. В чем заключается сущность цикла Борна – Габера, позволяющего вычислять энергию решетки ионных соединений? Какие величины включает в себя полный цикл Борна – Габера? Какие справочные данные используются при вычислении? Существует ли необходимость изменения знака каких-либо справочных величин с тем, чтобы преобразовать их в энтальпии соответствующих реакций, отраженных в цикле?
- 8.22. Обоснуйте выполнение октета для ковалентных молекул, образованных p -элементами. Возможны ли отклонения от правила октета? Приведите примеры. В чем сущность правила Сиджвика для молекул, образованных d -элементами?
- 8.23. Как модель отталкивающихся электронных пар валентных оболочек атомов объясняет направленность в пространстве химических связей в молекулах? Какова роль при этом свободных электронных пар?
- 8.24. Проанализируйте условия, обеспечивающие положительное перекрывание атомных орбиталей (АО). В каких случаях перекрывание АО не приводит к образованию связи? Как по характеру перекрывания АО можно различить σ - и π -связи?
- 8.25. Что происходит при гибридизации орбиталей? В каких случаях возникает необходимость использовать представления о гибридизации орбиталей? Какова

взаимосвязь между возбуждением электронов атома, например атома С в молекуле CH_4 , и гибридизацией его АО?

- 8.26. Какие геометрические формы соответствуют следующим типам гибридизации орбиталей: sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 ? Входят ли орбитали с неподеленными электронными парами в число гибридизованных орбиталей? Почему в том случае, когда атом содержит одну или несколько орбиталей с неподеленными электронными парами, геометрические формы ориентации орбиталей и молекул не совпадают? Как орбитали с неподеленными электронными парами влияют на углы между направлениями связей? Как изменяется это влияние у элементов одной группы периодической таблицы?
- 8.27. Чем вызвана необходимость использования представлений о резонансе структур? Почему теорию резонанса нередко критикуют? Докажите, что представления о делокализации электронов являются более прогрессивными, чем теория резонанса. Когда и почему возникает сопряжение связей и как оно влияет на свойства молекул?
- 8.28. Сформулируйте правила, в соответствии с которыми осуществляют линейную комбинацию АО при получении МО. Какие линейные комбинации АО приводят к образованию σ - и π -МО, связывающих и разрыхляющих МО? Каковы базовые серии МО для молекул, образуемых элементами начала 2-го периода и элементами конца этого же периода? Что представляют собой диаграммы уровней энергии МО двухатомных молекул? Какие правила необходимо учитывать при заполнении МО электронами?
- 8.29. Каким образом с помощью ММО удастся прогнозировать диамагнитные и парамагнитные свойства молекул? Оцените эффективность корреляции между порядком, энергией и длиной связи для двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода. Как диаграммы уровней энергии МО отражают полярность двухатомных молекул?
- 8.30. Обобщите особенности образования МО в полиатомных гомо- и гетероатомных молекулах, таких как BeH_2 , NH_3 , BF_3 и другие плоские тригональные молекулы типа AX_3 . Что означает понятие «многоцентровая π -МО»? Как ММО объясняет возможность делокализации электронов? Проанализируйте явление делокализации электронов на примере молекул C_6H_6 и O_3 .
- 8.31. Согласно зонной теории перекрытие АО в металлах приводит к образованию энергетических зон. Покажите на примере $\text{Na}_{(x)}$, что происходит в металле с АО разных электронных оболочек атомов. Какие виды зон встречаются в общем случае в материалах? Каким образом образуются зоны проводимости в металлах?
- 8.32. Что характеризует уровень Ферми? Как электроны распределяются относительно уровня Ферми при $T = 0 \text{ K}$ и $T > 0 \text{ K}$? Чем объясняется высокая проводимость металлов при обычной температуре окружающей среды? Если зона расположена по энергии ниже относительно уровня Ферми, то могут ли в ней существовать электроны, способные участвовать в проводимости?

- 8.33. Как зонная теория объясняет полупроводниковые свойства материалов? Чем различаются собственные и примесные полупроводники, полупроводники *n*-типа и *p*-типа? Каким путем на основе одного и того же исходного материала, например Si или Ge, готовят полупроводники разных типов?
- 8.34. В чем состоит основное отличие сверхпроводников от обычных проводников электрического тока? Почему очень важной представляется проблема высокотемпературной сверхпроводимости? Какие виды керамики оказались высокотемпературными сверхпроводниками? Специалисты сформулировали некоторые требования к керамике, способствующие проявлению ею сверхпроводимости. Обсудите эти требования. Какие перспективы открывают высокотемпературные сверхпроводники для развития науки и техники?
- 8.35. Межмолекулярные силы включают в себя силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи. Сопоставьте их по энергии с основными типами химической связи. Могут ли подобные взаимодействия проявляться внутри молекул?
- 8.36. Какие виды взаимодействий включают силы Ван-дер-Ваальса? Проанализируйте зависимости энергии этих взаимодействий от дипольного момента молекул, их поляризуемости и энергии ионизации атомов, составляющих молекулы. На основе этого анализа сделайте вывод о том, как энергия межмолекулярных сил зависит от свойств молекул. Могут ли силы Ван-дер-Ваальса возникать между атомами, например атомами благородных газов? Какие зависимости подтверждают то, что межмолекулярные силы действуют только на очень малых расстояниях между молекулами и быстро ослабевают с увеличением расстояния между ними?
- 8.37. Проанализируйте природу водородных связей. Атомы каких элементов должны содержать молекулы, чтобы между ними могли возникать водородные связи? Почему наличие атома водорода (с положительным зарядом) является обязательным условием образования водородной связи? Атомы водорода содержатся во многих соединениях, например углеводородах, не образующих водородные связи. Что должно произойти с атомом водорода в соединении, чтобы он приобрел способность участвовать в образовании водородной связи? Водородную связь принято относить к межмолекулярным силам. Вместе с тем известно, что важное значение в природе имеют внутримолекулярные водородные связи. Приведите примеры веществ с внутримолекулярными водородными связями.
- 8.38. Какие свойства веществ зависят от образования межмолекулярных водородных связей? Почему и как образование водородных связей влияет на геометрическую форму молекулярных структур? Почему молекулы HF (один вариант) и молекулы H₂O (другой вариант), соединяясь между собой за счет водородных связей, формируют разные пространственные структуры? Какие аномальные свойства воды (и льда) можно объяснить образованием межмолекулярных водородных связей?

Задачи для самостоятельного решения к главе 8

- 8.39. Проведите классификацию по типам химических связей следующих химических соединений: $\text{SrBr}_{2(\text{к})}$, $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$, $\text{Cl}_{2(\text{г})}$, $\text{ClF}_{(\text{г})}$, $\text{CH}_{4(\text{г})}$, $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$, $\text{Br}_{2(\text{ж})}$, $\text{Li}_{2(\text{г})}$, $\text{Na}_{(\text{к})}$.
- 8.40. Проанализируйте химические связи в соединении $\text{MgCl}_{2(\text{к})}$. Составьте электронные конфигурации ионов, образующих данное соединение. Чем обусловлена связь между ионами?
- 8.41. Проанализируйте процесс образования ионных пар в газовой среде, если исходными веществами являются частицы $\text{Na}_{(\text{г})}$ и $\text{Cl}_{(\text{г})}$. Напишите уравнения реакций, характеризующих каждую из стадий процесса образования ионных пар. Качественно оцените знак энтальпии реакций как для отдельных стадий, так и для суммарной реакции образования ионных пар. Как может измениться энтальпия суммарной реакции, если в качестве исходных веществ для образования ионных пар использованы $\text{Na}_{(\text{к})}$ и $\text{Cl}_{2(\text{г})}$?
- 8.42. Вычислите потенциальную энергию взаимодействия заряженных частиц Na^+ и Cl^- при образовании 1 моль ионных пар Na^+Cl^- в среде, относительная диэлектрическая проницаемость которой равна 2,3. Расстояние между зарядами составляет 0,276 нм.
- 8.43. Вычислите энтальпию образования 1 моль ионных пар Li^+Cl^- , приняв в качестве исходных веществ $\text{Li}_{(\text{г})}$ и $\text{Cl}_{(\text{г})}$. Необходимые справочные данные: $E_{\text{и}}(\text{Li}) = 520 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{е}}(\text{Cl}) = -348 \text{ кДж/моль}$; $\epsilon_0 = 1$.
- 8.44. Примените методику Льюиса для описания химической связи в молекуле BeF_2 и в ионе BeF_4^{2-} . Изобразите структуры Льюиса для данных соединений, укажите, какие связи в них являются ковалентными, а какие – координационными.
- 8.45. Рассмотрите возможность взаимодействия ионных частиц $\text{H}^+_{(\text{г})}$ и $\text{H}^-_{(\text{г})}$ с образованием ковалентной молекулы. Определите порядок связи в образовавшейся молекуле и сделайте заключение относительно ее устойчивости.
- 8.46. Вычислите энергию, необходимую для разрыва химических связей в 1 моль CH_3OH .
- 8.47. Исходя из значений $E_{\text{св}}$ для химических связей в молекулах реагентов и продуктов, оцените энтальпию реакции

$$\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$$
 Для этой же реакции вычислите значение ΔH° , используя значения $\Delta H^\circ_{f,298}$ участников реакции, определите погрешность вычисления величины по методике, базирующейся на использовании значений $E_{\text{св}}$.
- 8.48. Расположите в последовательности увеличения полярности химических связей следующие молекулы: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Для оценки полярности связей используйте значения электроотрицательностей элементов.
- 8.49. Вычислите значения дипольного момента μ для гипотетических молекул H^+Cl^- и H^+Br^- , допуская в них ионный характер связей. Дайте оценку «доли ионности связи» в реальных молекулах HCl и HBr . Используя значения аналогичных характеристик для молекул HF и HI (см. раздел 8.1), определите общую тенденцию

изменения ионного характера связей в ряду галогеноводородов. Обращаем внимание на то, что этот вывод нельзя использовать для оценки изменения силы галогеноводородных кислот в водных растворах.

8.50. Проанализируйте образование молекул Na_4 и кристалла $\text{Na}_{(к)}$, применяя для решения этой задачи метод молекулярных орбиталей и зонную теорию, и не принимая пока во внимание электронную $1s$ -оболочку атомов Na. Сравните результаты такого анализа с теми, которые ранее получены для Li_4 и $\text{Li}_{(к)}$ (см. рис.8.4 и 8.5). В чем сходство и в чем различие схем образования МО и электронных зон для лития и натрия?

8.51. Температуры плавления металлов возрастают в последовательности: K, $64 < \text{Ca}$, $838 < \text{Sc}$, 1539°C . Как можно объяснить такой рост значений $T_{\text{пл}}$ на основе представлений о природе металлической связи?

8.52. Для некоторых простых веществ приведены значения $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}(^{\circ}\text{C})$:

	Al	Si	P	S	Cl
$T_{\text{пл}}$	660	1420	44	114	-101
$T_{\text{кип}}$	2467	3280	281	445	-34

Объясните наблюдаемые значения $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ с учетом природы химической связи в указанных веществах, а также возможной структуры этих веществ.

8.53. Проанализируйте характер изменения растворимости (г/100 г H_2O , 25°C) в ряду галогенидов цезия: CsF, 370; CsCl, 186; CsBr, 108; CsI, 79. Как можно объяснить уменьшение растворимости галогенидов цезия в этом ряду?

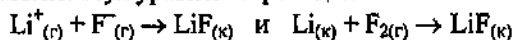
8.54. Для некоторых простых веществ приведены значения удельных электрических сопротивлений ρ , Ом·см, при 20°C :

	Cu	Al	Si	Ge	S
ρ , Ом·см	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	48	47	$2 \cdot 10^{17}$

С учетом значений ρ подразделите указанные вещества на металлы, диэлектрики и полупроводники.

8.55. В табл. 8.4 не указаны типы кристаллических структур некоторых галогенидов цезия – CsF и CsBr. Определите наиболее вероятные типы кристаллических структур этих солей, используя справочные значения радиусов катиона и анионов.

8.56. Используя уравнения реакций



и значения энтальпии образования веществ:

$$\Delta H_f^\circ [\text{Li}^+_{(г)}] = 687, \quad \Delta H_f^\circ [\text{F}^-_{(г)}] = -256, \quad \Delta H_f^\circ [\text{Li}_{(к)}] = \Delta H_f^\circ [\text{F}_{2(г)}] = 0,$$

$\Delta H_f^\circ [\text{LiF}_{(к)}] = -617 \text{ кДж/моль}$, вычислите энергию кристаллической решетки $\text{LiF}_{(к)}$.

8.57. Вычислите энергию взаимодействия ионов в кристаллической решетке $\text{LiF}_{(к)}$ с помощью уравнения Борна – Ланде. Сопоставьте вычисленную величину E с

энергией кристаллической решетки $E_{кр}$ (см. задачу 8.56) и сделайте заключение о степени соответствия друг другу этих величин.

- 8.58. Используйте уравнение Борна – Ланде для установления качественных зависимостей между E и z^+ , z^- , r_0 и с помощью этих зависимостей выявите то соединение в каждой из следующих пар: CsF – CsCl, LiF – CsF, LiF – MgF₂, для которого больше абсолютное значение E , т.е. выше устойчивость.
- 8.59. Вычислите с помощью цикла Борна – Габера энергию кристаллической решетки NaCl_(к).
- 8.60. Составьте структуры Льюиса для следующих молекул и ионов: NH₃, NH₄⁺, N₂, XeF₄. Укажите те из них, в которых выполняется правило октета, и те, в которых оно не выполняется.
- 8.61. Определите тип гибридизации орбиталей и геометрическую форму для следующих молекул: BBr₃, SiCl₄, AsF₃ и SeF₆.
- 8.62. Определите тип гибридизации орбиталей и геометрическую форму для следующих молекул, центральные атомы которых имеют орбитали с неподеленными электронными парами: SCl₂, NCl₃. Дайте оценку значениям углов между связями и объясните причину отклонения их от тех значений, которые свойственны идеальной геометрической форме, соответствующей данному типу гибридизации орбиталей.
- 8.63. Учитывая взаимное отталкивание между орбиталями с неподеленными электронными парами и орбиталями со связывающими электронными парами, выберите наиболее выгодные в энергетическом отношении геометрические формы для следующих молекул: XeF₂ и XeF₄.
- 8.64. Докажите, что ионы ICl₂⁻ и ICl₂⁺ обладают различными геометрическими формами.
- 8.65. Определите тип гибридизации орбиталей и геометрическую форму для следующих молекул, содержащих σ - и π -связи: HCN, COCl₂.
- 8.66. Определите тип гибридизации орбиталей и геометрическую форму для иона ClO₂⁻, изобразите его резонансные структуры и схему структуры этого иона с делокализованным электроном.
- 8.67. Постройте диаграммы уровней энергии МО для следующих двухатомных ионов: CN⁻, O₂⁻. Для каждого из них определите порядок связи, дайте оценку устойчивости и предскажите, обладает ли ион диамагнитными или парамагнитными свойствами.
- 8.68. Постройте диаграмму уровней энергии МО для полярной молекулы HCl. При построении диаграммы ограничьтесь валентными электронами атома Cl.
- 8.69. Известно, что молекула NH₃ склонна к образованию донорно-акцепторных, или координационных связей. Примером является реакция NH₃ + H⁺ → NH₄⁺. Как можно представить участие молекулы NH₃ в образовании донорно-акцепторной (координационной) связи, если руководствоваться диаграммой уровней энергии МО этой молекулы (см. рис. 8.25)?

- 8.70. В металлах $\text{Li}_{(к)}$ и $\text{Be}_{(к)}$ достигается разная степень заполнения $2s$ -энергетических зон. Однако оба металла проявляют достаточно высокую электропроводность. Используя схемы энергетических зон $\text{Li}_{(к)}$ и $\text{Be}_{(к)}$, приведенные на рис. 8.40, объясните особенности образования зон проводимости в каждом из этих металлов.

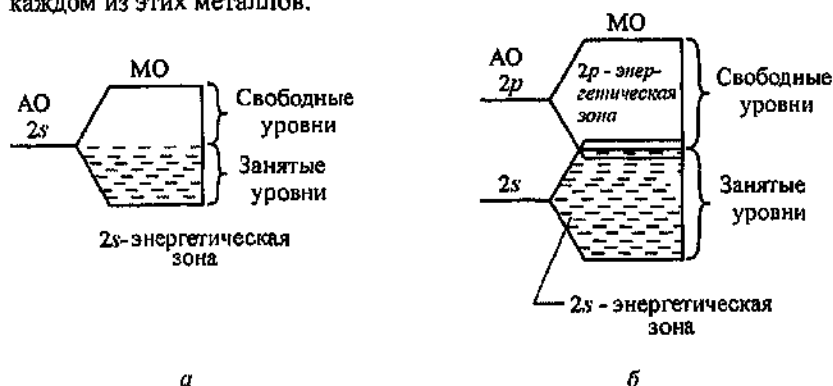


Рис.8.40. Схемы энергетических зон $\text{Li}_{(к)}$ (а) и $\text{Be}_{(к)}$ (б)

- 8.71. Типичными полупроводниками являются Si и Ge. Но наряду с ними полупроводниковыми свойствами обладают соединения следующих составов: GaAs, InSb (одна группа) и ZnS, ZnTe, CdS (другая группа). Найдите аналогию между Si и Ge и перечисленными соединениями, обратив внимание, например, на число валентных электронов атомов, участвующих в образовании молекулярных орбиталей в каждом из этих материалов.

- 8.72. Одним из хорошо известных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является керамика состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Дайте оценку средней степени окисления Cu и O в этом соединении при двух вариантах допущений: а) Cu, O^{2-} ; б) Cu^{2+} , O. Поскольку атомы могут иметь только целочисленные значения степеней окисления, то покажите, сочетаниями каких ионов меди и кислорода можно объяснить дробные значения их степеней окисления.

- 8.73. С учетом энергии межмолекулярных сил объясните изменение свойств в ряду следующих соединений:

	CF_4	CCl_4	CBr_4
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-128,02	76,7	187
$\Delta H^\circ_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$	12,6	30,0	43,8

- 8.74. Ниже приведены две группы соединений. Для каждого соединения указаны (в скобках) значения $\Delta H^\circ_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$:

а) метанол CH_3OH (35,2), этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (38,5), пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (46,2);
 б) метанол CH_3OH (35,2), этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (56,8), глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (76,0).

Объясните, почему в каждой группе происходит рост значений $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ и почему эта величина возрастает более интенсивно у соединений второй группы.

Твердые тела и жидкости. Растворы

9.1. Газы, жидкости и твердые тела: строение и некоторые свойства

Рассмотрим вещества в трех фазовых состояниях – газообразном, жидком и твердом (см. раздел 1.2). Каждое вещество имеет одинаковый химический состав во всех трех фазовых состояниях.* Изменяются лишь его физические свойства. На физические свойства вещества существенное влияние оказывает природа возникающих в нем химических связей. Ранее были рассмотрены свойства газов (см. главу 4). Объекты обсуждения в данной главе – жидкость и твердые вещества. Но они являются продуктами конденсации газов, их свойства взаимосвязаны, и поэтому целесообразно еще раз напомнить некоторые характеристики газов, имеющие значение для выявления сходства и различия между различными фазовыми состояниями веществ.

Газы. Если вещества являются газообразными при обычных температурах и давлениях, то они обычно содержат мало атомов в своих молекулах, а благородные газы представлены в любых фазовых состояниях одноатомными частицами. Молекулы в газах сохраняют свою независимость. Каждая молекула в газе движется по прямой линии до тех пор, пока не соударяется с другой молекулой или стенкой сосуда. После соударения молекула изменяет направление своего движения и продолжает двигаться по прямой линии до следующего соударения. В целом движение молекул в газах воспринимается как беспорядочное. Газ заполняет все пространство сосуда, в котором он находится. В единице объема газа содержится небольшое число молекул, которые не испытывают действия межмолекулярных сил связи, что отвечает модели идеального газа (см. раздел 4.1).

При высоких давлениях и низких температурах поведение газов отклоняется от поведения идеальной модели. Ее заменяют моделью реальных газов (см. раздел 4.9). Повышается вероятность соударения молекул газов, и возрастает роль межмолекулярных взаимодействий, обычно обусловленных силами Ван-дер-Ваальса. Их энергия зависит от поляризуемости молекул (см. раздел 8.6). Поэтому, по мере увеличения массы молекул газов отклонения их свойств от идеальной модели начинают проявляться при меньших степенях сжатия газов. Если при повышенных температурах ки-

* У некоторых веществ возможно изменение состава молекул при переходе из одного фазового состояния в другое. П р и м е р: частичная обратимая ассоциация $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(ж)}$.

нетическая энергия поступательного движения молекул газов превосходит энергию межмолекулярных взаимодействий, то при низких температурах наоборот. Отклонение от законов идеальных газов (см. раздел 4.2) становится существенным.

Газы имеют низкую плотность и характеризуются хорошей сжимаемостью. Но сжатие газа не может быть беспредельным. При сильном сжатии молекулы газа так тесно сближаются друг с другом, что силы притяжения между ними оказываются достаточными, чтобы вызвать конденсацию газа, т.е. осуществить переход его в жидкое состояние. Но одновременно необходимо, чтобы температура газа была ниже характерной для него *критической температуры* T_k . Только при температурах ниже T_k газ может находиться в жидком состоянии и между жидкостью и газом сохраняется граница раздела фаз. При $T > T_k$ жидкость не образуется, как бы не повышалось давление. Давление при критической температуре называется *критическим давлением* P_k .

Рассмотрим некоторые п р и м е р ы.

Для кислорода $T_k = -118,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кнп}} = -183,1^\circ\text{C}$. Судя по величине T_k , сжижение кислорода посредством сжатия возможно при его охлаждении до температур ниже $-118,4^\circ\text{C}$. Низкая величина T_k обусловлена тем, что между молекулами O_2 действуют очень слабые силы Ван-дер-Ваальса. Сжиженный кислород хранят в сосудах Дюара при атмосферном давлении. Жидкость постепенно испаряется, сохраняя температуру $T_{\text{кнп}} = -183,1^\circ\text{C}$.

Для метана (CH_4) $T_k = -82,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кнп}} = -161,6^\circ\text{C}$.

Для этан (C_2H_6): $T_k = 32,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кнп}} = -88,4^\circ\text{C}$.

Для пропана (C_3H_8): $T_k = 97,0^\circ\text{C}$, $T_{\text{кнп}} = -42,1^\circ\text{C}$.

При комнатной температуре только этан и пропан могут оставаться в жидком состоянии под давлением. Их поставляют как жидкое топливо в герметичных баллонах. Повышение критической температуры в последовательности $T_k(\text{CH}_4) < T_k(\text{C}_2\text{H}_6) < T_k(\text{C}_3\text{H}_8)$ можно объяснить увеличением массы молекул. Как известно (см. раздел 8.6), с увеличением массы молекул усиливается их поляризуемость (α) и возрастает энергия межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса.

Для воды $T_k = 374,3^\circ\text{C}$, $T_{\text{кнп}} = 100,0^\circ\text{C}$.

Вода – вещество, которое находится в жидком состоянии при комнатной температуре и давлении 1 атм. Если воду нагревать в закрытом сосуде до температуры $374,3^\circ\text{C}$ и выше, то исчезнет граница между жидкостью и паром. При температуре выше критической вода может быть только в газообразном состоянии. Рост величины $T_k(\text{H}_2\text{O})$ по сравнению с величинами критических температур для рассмотренных углеводородов объясняется более высокой энергией межмолекулярных сил H_2O (водородные связи).

Сверхкритические среды. Если газ сжать при $T > T_k$ до плотности, приближающейся к плотности жидкости, то он не становится жидкостью, а находится в состоянии, которое определяют как сверхкритическую среду. Наиболее изучен сверхкритический $\text{CO}_{2(\text{г})}$. В нем растворяются неполярные вещества. Растворимость веществ в сверхкритическом $\text{CO}_{2(\text{г})}$ можно регулировать в значительно более широких пределах, чем в органических растворителях. Растворимость возрастает по мере повышения плотности среды, которая связана прямо пропорциональной зависимостью с давлением и обратно пропорциональной – с температурой. Возможность регулирования растворимости веществ в сверхкритическом $\text{CO}_{2(\text{г})}$ положена в основу новой технологии нанесения пленок веществ на поверх-

ность твердых тел. Вещество выделяется в виде пленки при контакте сверхкритической среды с поверхностью нагретого твердого тела. Режим процесса при этом легко регулируется.

Жидкое и твердое состояния вещества относятся к *конденсированным фазам*. Вещества, находящиеся в таких состояниях, отличаются от газов повышенной плотностью и слабой сжимаемостью. В структуре жидкостей и твердых тел также существуют различия. Частицы в жидкостях ведут себя иначе, чем в твердых веществах. Рассмотрим с этих позиций более подробно каждое конденсированное состояние.

Жидкости. Частицы жидкостей испытывают поступательное и колебательное движения. Их поступательное движение можно представить как скольжение относительно друг друга, когда расстояние между частицами в среднем существенно не увеличивается. Одновременно частицы колеблются относительно тех позиций, которые они занимают в текущий момент времени. Жидкости обладают фиксированным объемом, но благодаря своей текучести они принимают форму сосудов, которые заполняют. Их свойства *изотропны*, т.е. одинаковы во всех направлениях.

Межмолекулярные силы определяют свойства жидкостей. Мы уже отмечали (см. раздел 8.6), что природа межмолекулярных взаимодействий влияет на температуру кипения ($T_{\text{кип}}$) и энтальпию испарения ($\Delta H^{\circ}_{\text{исп}}$) жидкостей. Аналогичные зависимости распространяются также на их температуру кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) и энтальпию кристаллизации ($\Delta H^{\circ}_{\text{кр}}$). Рассмотрим некоторые иные свойства жидкостей.

Поверхностное натяжение обусловлено неодинаковым состоянием молекул внутри объема жидкости и на ее поверхности. Молекулы внутри объема жидкости полностью окружены другими молекулами и подвержены действию межмолекулярных сил во всех направлениях. В отличие от них молекулы, расположенные на поверхности жидкости, испытывают воздействие только с боков и снизу (рис.9.1). За счет неоднородности действия сил молекулы поверхности втягиваются в объем жидкости. В итоге проявляется тенденция к уменьшению площади поверхности. Она выражена, например, в стремлении капель жидкости приобрести форму шара (минимум площади поверхности при данном объеме). Это явление особенно четко проявляется в состоянии невесомости (его неоднократно демонстрировали космонавты в телевизионных передачах с космической орбиты).

Чтобы увеличить поверхность жидкости, необходимо часть молекул переместить из объема на поверхность. Поскольку при этом преодолеваются силы взаимодействия между молекулами, то в систему нужно ввести энергию или, говоря точнее, совершить работу. Отсюда, *поверхностное натяжение* $\sigma_{\text{ж.г}}$ — это работа образования единицы поверхности, Дж/м².

Поверхностное натяжение на границе жидкости с газовой фазой иначе можно представить как работу, которую необходимо совершить для разрыва столбика этой жидкости с поперечным сечением $1/2$ единицы площади новой поверхности (при разрыве столбика образуется новая поверхность, в два раза большая, чем площадь сечения столбика).

Чем сильнее межмолекулярные силы взаимодействия в жидкости, тем выше ее поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Например, для воды $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², для бензола $\sigma = 29 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². За счет по-

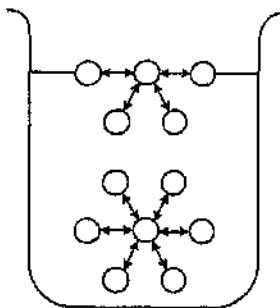
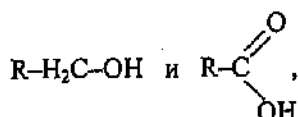


Рис. 9.1. Действие межмолекулярных сил на молекулы, расположенные на поверхности и в объеме жидкости

верхностного натяжения некоторые твердые предметы удерживаются на поверхности жидкости.

При нагревании жидкости ее температура приближается к критической (T_k) и поверхностное натяжение стремится к нулю, т.е. при $T \rightarrow T_k$ $\sigma \rightarrow 0$. Если $T = T_k$ и $\sigma = 0$, то исчезает граница раздела фаз жидкость – газ (пар).

Поверхностно-активные вещества влияют на величину поверхностного натяжения жидкостей. Поверхностное натяжение изменяется при переходе от чистой жидкости к раствору. Растворенные компоненты могут концентрироваться в поверхностном слое жидкости. Самопроизвольно увеличивается содержание в поверхностном слое того компонента, который понижает поверхностное натяжение. Такой способностью обычно обладают вещества, которым в чистом состоянии свойственны низкие значения поверхностного натяжения. *Вещества, концентрирующиеся в поверхностном слое воды и сильно уменьшающие ее поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ).* Типичными представителями ПАВ являются высокомолекулярные жирные спирты или кислоты, состав которых выражается формулами



где R – большой неполярный углеводородный радикал. Такие соединения содержат сильнополярные гидроксильные или карбоксильные группы. Неполярные углеводородные радикалы являются *гидрофобными*, т.е. они не обладают сродством к воде. Полярные группы, наоборот, *гидрофильны*, они проявляют сродство к воде. ПАВ концентрируются в поверхностном слое воды (рис.9.2), а их молекулы ориентируются своими гидрофильными частями внутрь жидкости, а гидрофобными – наружу, в слой воздуха. Чем выше концентрация ПАВ в поверхностном слое, тем ниже величина поверхностного натяжения воды.

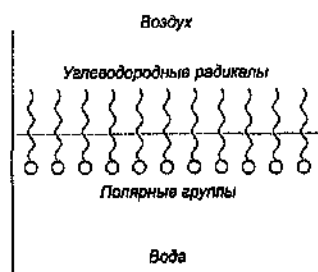


Рис.9.2. Схема ориентации молекул ПАВ в поверхностном слое воды

с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. В поверхностном слое ионов меньше, чем в объеме. За счет связи с ионами молекулы воды удерживаются в объеме несколько сильнее, чем в чистой воде, и поверхностное натяжение возрастает. Такие вещества иногда называют поверхностно-инактивными.

Пример 9.1. Определены значения поверхностного натяжения воды и 0,2 М растворов $CH_3(CH_2)_2COOH$ (масляная кислота) и Na_2SO_4 . Они равны 0,073, 0,027 и 0,075 Дж/м² соответственно. Масляная кислота существенно понижает поверхностное натяжение раствора, но сульфат натрия несколько повышает эту величину. Дадим объяснение наблюдаемому различию влияния растворенных веществ на поверхностное натяжение воды.

Решение. Поверхностное натяжение раствора масляной кислоты ($\sigma = 0,027$ Дж/м²) ниже, чем воды, т.е. кислота выступает как поверхностно-активное вещество, понижая σ воды.

Соль Na_2SO_4 распадается в водном растворе на ионы, которые сильно гидратируются. Ионы взаимодействуют

Флотация связана с образованием пузырьков воздуха. Если в воде формируется пузырек воздуха, то для образования поверхности раздела фаз вода – воздух требует-

ся затратить энергию, соответствующую поверхностному натяжению. Процесс образования пузырьков воздуха протекает тем легче, чем меньше поверхностное натяжение жидкости. Даже небольшая добавка ПАВ существенно понижает поверхностное натяжение воды и способствует пенообразованию. Такое явление широко используется в технологиях, основанных на флотации.

Флотация используется для разделения и обогащения руд. Обогащаются руды цветных и черных металлов, калийные руды и другие. Руду предварительно измельчают и погружают в воду, к которой добавлено ПАВ. Через воду барботируют воздух, образующий в присутствии ПАВ большое количество устойчивых мелких пузырьков, которые всплывают на поверхность воды и формируют пену. При флотации в воду добавляют также специальные вещества – *собиратели* (или *коллекторы*), которые адсорбируются на поверхности частиц ценного компонента руды и делают их гидрофобными. Пузырьки воздуха закрепляются на гидрофобной поверхности частиц руды и выносят их в пенный слой. После отделения и гашения пены остается обогащенный компонент руды.

Дополнительно отметим, что флотацию растворимых веществ, например калийных солей, проводят в их насыщенном растворе.

Капиллярный подъем воды связан с ее поверхностным натяжением и смачиваемостью поверхности капилляра. Если тонкую стеклянную трубку (капилляр) расположить вертикально, опустив один конец ее в воду, то вода поднимается внутри капилляра на некоторый уровень. Причина капиллярного подъема воды состоит в следующем. Внутри объема воды действуют силы *когезии* (межмолекулярные силы). Поверхность стекла покрыта полярными группами. Вода за счет полярности собственных молекул смачивает поверхность стекла. Между молекулами воды и поверхности стекла возникают силы *адгезии* (силы «прилипания»), которые действуют противоположно силам когезии. Благодаря силам адгезии вода стремится покрыть как можно большую поверхность стекла, она как бы «ползет» по стеклянной стенке (рис.9.3, а), при этом увеличивается поверхность раздела фаз вода – воздух. Соответственно возрастает поверхностная энергия. Роль поверхностного натяжения сводится к стремлению уменьшать поверхностную энергию за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз, это достигается путем поднятия уровня воды в капилляре (рис.9.3, б). Силы поверхностного натяжения, действующие по касательной к поверхности раздела фаз, создают *капиллярное давление*, которое уравновешивается столбом воды в капилляре высотой h .

Поскольку пленка воды «ползет» по внутренней стенке капилляра (силы адгезии выше сил когезии), то поверхность воды оказывается вогнутой, иначе говоря, имеет *вогнутый мениск*. Искривление поверхности жидкости характеризуется радиусом r , и величина капиллярного давления равна $2\sigma/r$, где σ – поверхностное натяжение на границе двух фаз – воды и воздуха.

Однако существуют жидкости, которые не проявляют адгезию к стеклу, например Hg_(ж), их поверхность имеет *выпуклый мениск*. Таким образом, геометрия мениска

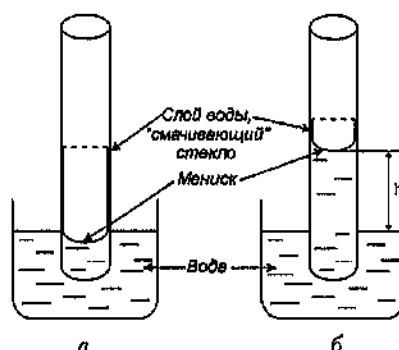


Рис. 9.3. Капиллярный подъем воды на начальной стадии процесса (а) и на конечной (б)

является важным показателем смачиваемости поверхности жидкостью. Угол между краем мениска и стенкой называется *краевым углом* или *углом смачивания*.

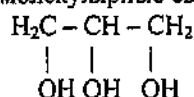
Вязкость является мерой сопротивления жидкостей перемещению одной их части относительно другой при разных видах деформации. Работа, затрачиваемая на такое перемещение, рассеивается в виде тепла. Различают *динамическую* и *кинематическую вязкости*.

Под динамической вязкостью понимают силу внутреннего трения (касательное напряжение) τ , действующую между слоями жидкости при сдвиге их относительно друг друга, при скорости относительного движения слоев v и при расстоянии между слоями h . Отсюда динамическая вязкость $\eta = \tau/h$. Другое название этой величины – коэффициент вязкости. Кинематическая вязкость равна отношению $\nu = \eta/\rho$, где ρ – плотность.

Единицы динамической вязкости и коэффициента вязкости – $\text{Па}\cdot\text{с}$. Следует иметь в виду, что $\text{Па}\cdot\text{с} = \text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-2}$. Для коэффициента вязкости часто используют внесистемную единицу – пуаз (П). $1\text{П} = 0,1 \text{Па}\cdot\text{с}$. Единица кинематической вязкости – стокс (Ст), $\text{Ст} = \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Вязкость жидкостей зависит от температуры, и значения вязкости приводят с указанием температуры, при которой они определены.

Динамическая вязкость разных типов веществ при 20°C составляет: газов – от 1 до $100 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$, низкомолекулярных жидкостей – до $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$, растворов и расплавов полимеров – до $0,1 \text{ МПа}\cdot\text{с}$, каучуков и резин – до $100 \text{ МПа}\cdot\text{с}$.

Межмолекулярные силы влияют на вязкость жидкостей. Например, если при 20°C вязкость воды $1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, то вязкость глицерина – $1500 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Причиной того, что вязкость глицерина значительно выше вязкости воды, является более развитые межмолекулярные связи в глицерине.



Молекула глицерина содержит три группы OH, что придает ей особую склонность к образованию межмолекулярных водородных связей.

При понижении температуры вязкость жидкостей возрастает. Например, при охлаждении глицерина от 20 до 0°C его коэффициент вязкости увеличивается в 8 раз.

Вязкость является важной характеристикой моторных масел. С увеличением молекулярной массы углеводородов, образующих масла, вязкость их возрастает. Поскольку вязкость моторных масел изменяется в зависимости от температуры, принято применять масла разных марок в зимний и летний периоды.

Твердые тела. Твердые тела отличаются от жидкостей стабильностью позиций составляющих их атомов, ионов или молекул. Как правило, частицы твердых тел не испытывают поступательного движения, но колеблются относительно фиксированных позиций.

Твердые тела принято подразделять на *кристаллические* и *аморфные*. Кристаллические твердые тела характеризуются регулярностью позиций атомов, ионов или молекул в пространстве (в пределах кристалла). Иначе говоря, в кристаллах проявляется дальний порядок позиций частиц, выраженный в форме кристаллической решетки. Аморфные тела, наоборот, не образуют регулярные кристаллические решетки. Упорядоченность в них ограничивается ближним порядком, т.е. непосредственным окружением некоторых позиций. Аморфные тела можно представить также как жидкости с очень высокой вязкостью.

Основная часть твердых тел имеет кристаллическое строение. Это – металлы, минералы, большое число химических соединений в твердом состоянии. Аморфные вещества встречаются реже. Среди них можно отметить органические полимеры, например полиметилметакрилат (плексиглас). Примером неорганических аморфных тел могут быть стекла. Немногие вещества способны образовывать как кристаллы, так и стекла. Одним из них является SiO_2 . На рис. 9.4 показаны структуры кристаллов SiO_2 (кварц) и кварцевого стекла.

Кристаллическое состояние вещества является более устойчивым, чем аморфное. Несмотря на неустойчивость аморфного состояния, оно может сохраняться в течение длительного времени, иногда – многие годы. Такое состояние называют *метастабильным*. Аморфные вещества способны самопроизвольно кристаллизоваться с выделением энергии. Характерным свойством кристаллических твердых тел является постоянство температуры плавления каждого из них. По величине $T_{\text{пл}}$ можно даже идентифицировать кристаллические вещества. Твердые вещества при нагревании могут испытывать не только плавление, но и структурные перестройки – фазовые переходы (см. раздел 9.2), которые также характеризуются стабильными температурами.

В отличие от кристаллических веществ разрыв связей в стеклах происходит не при фиксированных температурах, а в некоторых интервалах температур. По мере повышения температуры отмечается размягчение стекла и постепенное уменьшение его вязкости.

Строение кристаллических твердых тел или структуру кристаллов удобно рассматривать, используя представления о *кристаллической решетке*, для которой характерно периодическое повторение позиций ионов или молекул в пространстве.

Путем периодической трансляции точки вдоль линии, в плоскости или в пространстве (рис. 9.5) можно получить одномерную (а), двухмерную (б) или трехмерную (в) решетки.

При образовании одномерной решетки точка периодически перемещается (транслируется) в одном направлении и на одно и то же расстояние, что характеризуется *вектором трансляции* a . Образуется ряд точек (одномерная решетка) с *периодом* a_0 . Позиции точек называются *узлами решетки*. Перемещение точки во втором направлении определяется вектором трансляции b , которому в двухмерной решетке соответствует период b_0 . Третье направление трансляции характеризуется вектором трансляции c , а в трехмерной решетке ему соответствует период c_0 . Параллелепипед, образованный тремя векторами: a , b и c , называется *элементарной ячейкой*. Очевидно, кристалл можно получить путем трансляции элементарной ячейки в трех направлениях пространства.

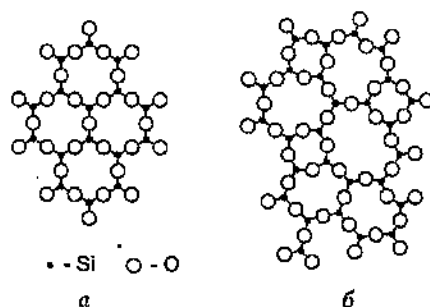


Рис. 9.4. Схемы структур кристаллов кварца (а) и кварцевого стекла (б)

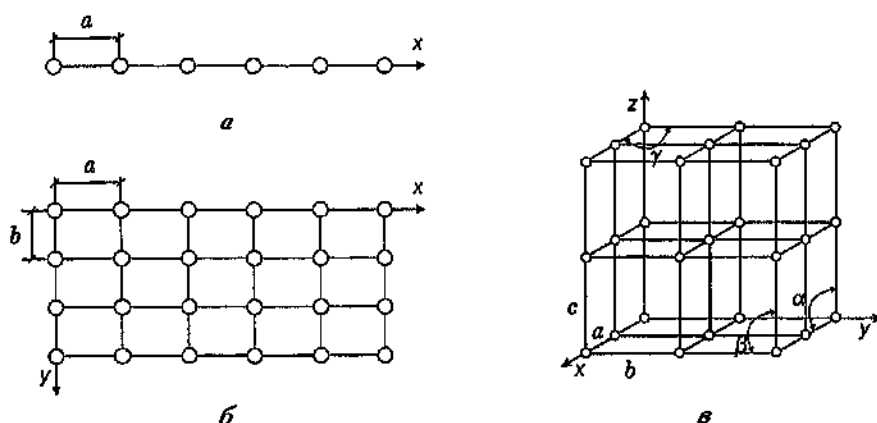


Рис.9.5. Схематическое изображение одномерной (а), двумерной (б) и трехмерной (в) решеток

Элементарная ячейка характеризуется длинами ребер (a , b и c) и углами между ребрами (α , β , γ), которые являются *параметрами элементарной ячейки* (см. рис. 9.5, в). Только в кубической решетке соблюдаются условия $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Для решеток других типов выполняются различные соотношения параметров (см. раздел 9.2). Боковые плоскости элементарной ячейки или кристалла называются *гранями*.

Кристаллическая решетка состоит из идентичных узлов, т.е. повторяющихся позиций частиц одинаковых видов. В этом смысле она гомогенна (однородна). Кроме того, кристаллическая решетка обладает свойством *анизотропии*, т.е. проявляет за-

висимость состава и свойств от направления проходящего через нее вектора (рис.9.6). Неидентичные вектора пересекают разные виды атомов.

Аморфные вещества, в отличие от кристаллических, *изотропны*. Они не имеют регулярной решетки и их свойства одинаковы во всех направлениях.

Структуру твердых тел рассматривают, используя представления о *плотнейшей упаковке сфер* или *ассоциациях полиэдров* (тетраэдров, октаэдров и др.).

Плотнейшая упаковка сфер лежит в основе моделей структуры многих твердых тел. Сферы упаковываются в слой на плоской поверхности так, как показано на рис. 9.7, а. Ме-

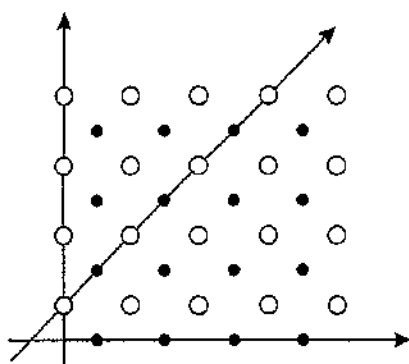


Рис.9.6. Анизотропия двумерной решетки

жду сферами в слое, обозначенными символами А, остаются пустоты, которые условно подразделяются на два типа и обозначаются символами В и С. Второй слой сфер сформирован таким образом, что каждая его сфера оказывается в углублении между сферами первого слоя и располагается над пустотой В (рис.9.7, б). Сферы третьего слоя можно располагать двумя способами. Согласно первому из них сфера третьего слоя располагается строго над сферой первого слоя, т.е. повторяет позицию А. Фор-

мируется упаковка сфер в последовательности слоев $ABABAB...$. В результате образуется *гексагональная плотнейшая упаковка* сфер. Элементарную ячейку для такой упаковки сфер можно выбрать в виде гексагональной призмы, в которой гексагональная грань включает в себя один атом в центре и шесть его ближайших соседей в той же плоскости.

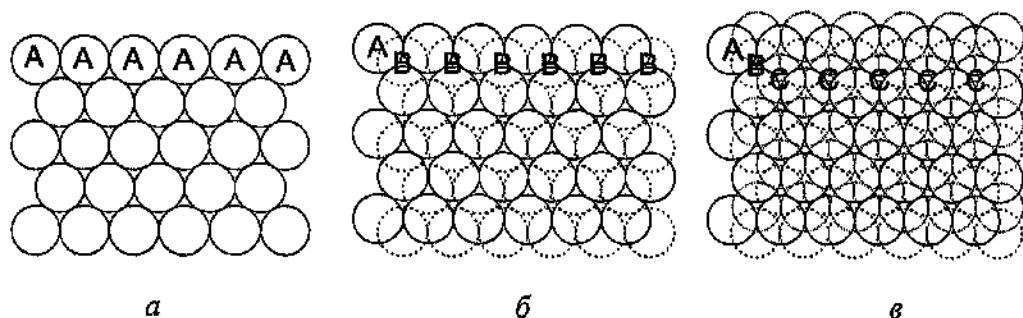


Рис. 9.7. Схемы плотнейшей упаковки сфер: *а* – в одном слое; *б* – в последовательности слоев $ABAB$, *в* – в последовательности слоев $ABCABC$

Согласно второму способу упаковки каждая сфера третьего слоя располагается в углублении над пустотой *С* первого слоя и только четвертый слой сфер повторяет первый слой (позиции *А*). В итоге формируется структура с последовательностью слоев $ABCABC...$. Образуется *кубическая плотнейшая упаковка* сфер. Элементарной ячейкой является гранецентрированный куб (см. раздел 9.3). При такой упаковке каждый последующий слой сфер как бы сдвинут относительно предыдущего слоя, и элементарная ячейка ориентирована под углом к плоскости, параллельно которой располагаются слои плотно упакованных сфер.

Между сферами в плотноупакованном состоянии имеется два типа пустот: тетраэдрические и октаэдрические. Их можно обнаружить на рис. 9.7, *б*.

Часть пустот между сферами в слое *В* располагаются над центрами сфер слоя *А*. Три сферы слоя *В* и одна сфера слоя *А* образуют тетраэдрическую пустоту.

Другие пустоты формируются совместно сферами слоев *А* и *В*. Три сферы слоя *В* и три сферы слоя *А* (повернуты на 60° относительно центра пустоты) образуют октаэдрическую пустоту.

Радиусы тетраэдрической ($r_{\text{тетр}}$) и октаэдрической ($r_{\text{окт}}$) пустот связаны с радиусами сфер ($r_{\text{сф}}$).

$$r_{\text{тетр}} = 0,225 r_{\text{сф}} \quad \text{и} \quad r_{\text{окт}} = 0,414 r_{\text{сф}}.$$

Октаэдрические пустоты крупнее тетраэдрических. Так, в кристаллической решетке, построенной по принципу плотнейшей упаковки ионов O^{2-} ($0,1400 \text{ нм}$), радиусы пустот следующие: $r_{\text{тетр}} = 0,0311 \text{ нм}$ и $r_{\text{окт}} = 0,0580 \text{ нм}$.

Число октаэдрических пустот равно числу частиц (атомов) в слое, а тетраэдрических пустот в два раза больше, чем октаэдрических.

В качестве сфер при плотнейшей упаковке обычно выступают крупные анионы, а катионы заполняют пустоты между ними. Например, в структурах типа каменной соли (см. раздел 9.2) плотнейшая упаковка сфер создается за счет анионов (Cl^- , Br^-) и все октаэдрические пустоты занимают катионы (Li^+ , Na^+ , K^+ и др.). В структурах типа флюорита (CaF_2 , PbF_2 и др.) и антифлюорита (K_2O , Na_2Se и др.) заняты все тетраэдри-

ческие пустоты. Но в первом случае пустоты заполняют меньшие по размеру анионы, а во втором — катионы. В структуре сфалерита (ZnS , $CuCl$ и др.) катионами занята половина тетраэдрических пустот. Большое разнообразие структур связано с различным характером заполнения ионами тетраэдрических и октаэдрических пустот.

Ассоциации координационных полиэдров — другой путь представления структур. Некоторые типы структур более удобно рассматривать в форме макромолекул, представляющих собой ассоциации тетраэдров, октаэдров и других достаточно устойчивых группировок атомов (рис. 9.8).

Методика представления структур как ассоциации полиэдров особенно удобна для тех из них, которые имеют внутренние пустоты. Например, структура перовскита содержит пустоты в центрах кубов, образованных восьмью октаэдрами (рис. 9.8, *д*). Эти пустоты могут заполняться крупными катионами — Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.

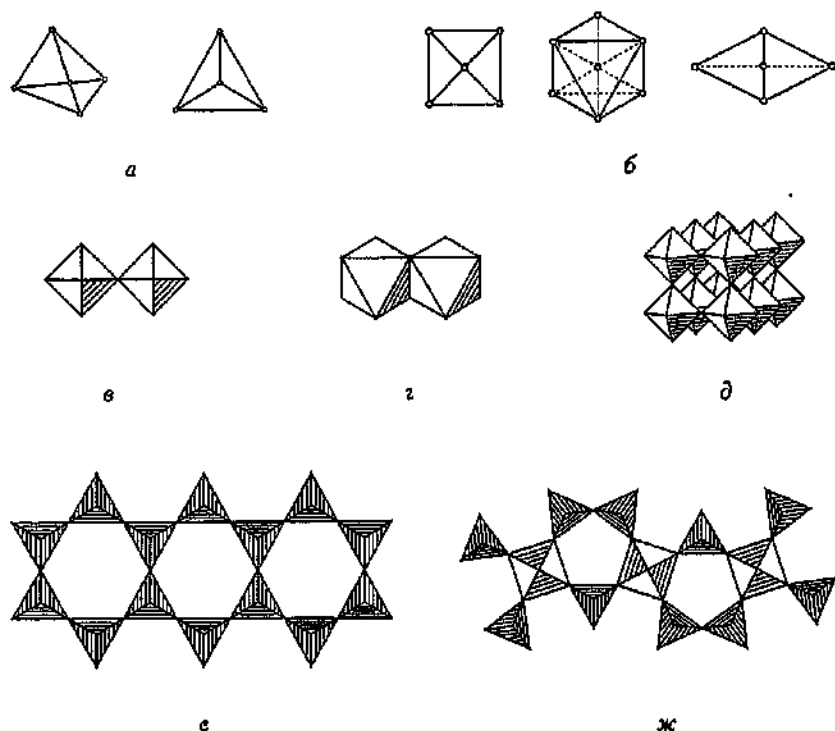


Рис. 9.8. Полиэдры и их простейшие ассоциации: *а* — дискретный тетраэдр (два аспекта); *б* — дискретный октаэдр (три аспекта); *в* — пара вершинно-связанных октаэдров; *г* — пара реберно-связанных октаэдров; *д* — фрагмент структуры из октаэдров; *е* — фрагмент структуры из тетраэдров; *ж* — фрагмент смешанной структуры из тетраэдров и октаэдров

Структуры, изображенные на рис. 9.8, *е*, *ж*, относят к каркасному типу. Они особенно характерны для силикатов. Вспомним, что CO_2 и SiO_2 различаются по характеру химических связей, структуре и свойствам (см. раздел 8.1). Связь $C=O$ двойная (1σ - и 1π -связи) или в молекуле $O=C=C$ образуются две двойные связи. Но более крупный атом Si не образует прочную π -связь с атомом O . Атому Si энергетически

более выгодно образовать четыре связи $\equiv \text{Si}-\text{O}-$, направленные по тетраэдру. Из тетраэдров SiO_4 , как структурных единиц, формируются пространственные решетки многих веществ. Вследствие направленности связей $-\text{Si}-\text{O}-$ для силикатов предпочтительны неплотные структуры каркасного типа.

Более сложные структуры каркасного типа образуют *цеолиты*, которые представляют собой алюмосиликаты. Чередующиеся тетраэдры SiO_4 и AlO_4 соединяются в каркасных структурах цеолитов таким образом, что все их кислородные атомы оказываются поделенными между двумя соседними тетраэдрами. В структуре остаются большие полости, обычно соединенные между собой и образующие непрерывные каналы. Они заполняются катионами (алюмосиликатный каркас имеет избыточный отрицательный заряд), молекулами воды или других веществ.

Цеолиты разных марок различаются размерами сечений каналов. В них могут проникать только те молекулы, которые имеют меньший размер. На этом принципе основано применение цеолитов в качестве молекулярных сит. С помощью цеолитов можно не только сорбировать (поглощать) различные газы и растворенные вещества, но и разделять их в зависимости от размера молекул.

Пример 9.2. $\text{MgO}_{(\text{к})}$ имеет кристаллическую решетку типа каменной соли (рис.9.9, а). Координационные числа ионов Mg^{2+} и O^{2-} равны 6. Покажем, что каждый ион в структуре окружен ближайшими ионами противоположного знака по октаэдру.

Решение. Ограничимся одним ионом Mg^{2+} и одним ионом O^{2-} . Представим в виде схемы, каким образом ближайшие ионы противоположного знака, входящие в состав кристаллической решетки, образуют октаэдры MgO_6 и OMg_6 . На рис. 9.9, б показана элементарная ячейка кристаллической решетки $\text{MgO}_{(\text{к})}$ с нанесенными на нее октаэдрами MgO_6 и OMg_6 . Для полного построения октаэдров необходимы ионы из соседних элементарных ячеек.

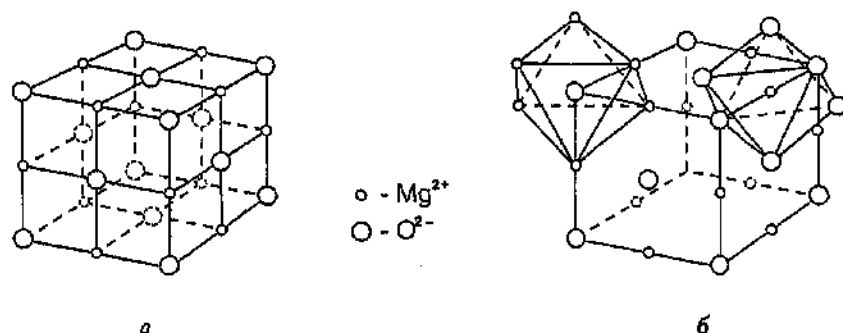


Рис.9.9. Кристаллическая решетка $\text{MgO}_{(\text{к})}$: а – элементарная ячейка; б – изображение элементарной ячейки с нанесенными на нее октаэдрами MgO_6 и OMg_6

Типы твердых тел. До сих пор мы рассматривали структуру твердых тел в общем виде. При более детальном рассмотрении структуры необходимо учитывать тип твердого тела. Различают следующие типы твердых тел:

- 1) молекулярные кристаллы,
- 2) ковалентные кристаллы,
- 3) ионные кристаллы,
- 4) металлы и сплавы.

Между этими типами твердых тел нельзя установить четких границ. К тому же существуют промежуточные типы. Поэтому выделим лишь основные признаки, лежащие в основе рассматриваемой классификации.

Молекулярные кристаллы построены из молекул, удерживаемых вместе силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями (см. раздел 8.6). Типичными примерами веществ, образующих молекулярные кристаллы, являются I_2 , P_4 , S_8 , CO_2 и др. Общим для них является образование прочных ковалентных связей внутри молекул и слабых сил Ван-дер-Ваальса между молекулами. Молекулярные кристаллы такого же типа образуют благородные газы ($Ne_{(к)}$, $Ar_{(к)}$, $Kr_{(к)}$, $Xe_{(к)}$), но их молекулы одноатомны. Силы Ван-дер-Ваальса имеют ненаправленный характер, действуют на коротких расстояниях, что способствует формированию молекулярных кристаллов по принципу плотнейшей упаковки сфер. Если форма молекулы весьма отличается от сферической, как в случае бензола, то упаковка молекул в кристалле также стремится к возможно большей плотности.

Водородные связи обладают направленностью. Молекулярные кристаллы, образованные за счет водородных связей между молекулами, не формируются по принципу плотной упаковки сфер и содержат пустоты в структуре. Типичным примером таких структур, образованных с помощью водородных связей, является $H_2O_{(к)}$ (лед) (см. раздел 8.6).

Поскольку силы Ван-дер-Ваальса характеризуются низкими значениями энергии, то образованным за их счет молекулярным кристаллам свойственны низкие температуры и теплоты плавления, пластичность и отсутствие электропроводности. Однако прочность кристаллов возрастает по мере увеличения молекулярной массы молекул или возникновения между ними водородных связей.

Ковалентные кристаллы отличаются от других типов твердых тел наличием эквивалентных ковалентных связей между атомами по всем трем направлениям пространства. Немногие вещества образуют ковалентные кристаллы. Среди них алмаз, кремний, германий, серое олово (α -Sn), кварц (SiO_2) и карбид кремния (SiC). Ковалентные связи обладают направленностью, что исключает плотнейшую упаковку атомов в ковалентных кристаллах.

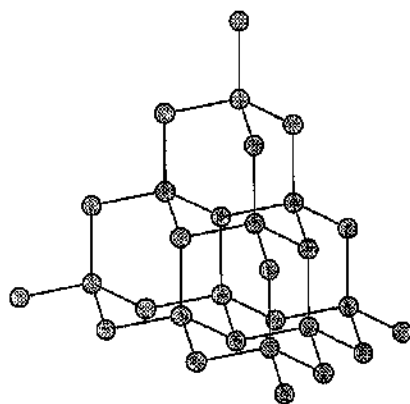


Рис. 9.10. Фрагмент кристаллической решетки алмаза

В приведенных примерах ковалентных кристаллов всем атомам свойственна тетраэдрическая координация, которая обусловлена sp^3 -гибридизацией орбиталей. Структуры кварца, тридимита и кристобалита построены тетраэдрами SiO_4 . По направлениям осей тетраэдра располагаются связи $Si-O$.

Ковалентные кристаллы, по сути, представляют собой гигантские молекулы. Примером может служить кристаллическая решетка алмаза, фрагмент которой приведен на рис. 9.10.

Наличие сильных ковалентных связей во всех направлениях делает алмаз очень

прочным и твердым. Температура плавления алмаза (в отсутствии O_2) ненормально высокая, около $3930^\circ C$. Несмотря на то, что другим элементам IVA группы также свойственна алмазоподобная структура, их температуры плавления существенно ниже, чем у алмаза: $T_{пл}(Si) = 1420^\circ C$, $T_{пл}(Ge) = 945^\circ C$, $T_{пл}(Sn) = 232^\circ C$ и $T_{пл}(Pb) = 327^\circ C$. Причина этого явления – понижение энергии связи Э-Э по мере увеличения размера атомов элементов.

Алмаз является диэлектриком, но далее у элементов IVA группы появляются полупроводниковые свойства (см. раздел 8.5), что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны.

Кристаллическую решетку, подобную решетке алмаза, имеют вещества со структурой типа сфалерита (ZnS). Но химическая связь в них отличается от чисто ковалентной, и по свойствам они не похожи на алмаз. Вещества с подобными структурами, такие как $GaAs$, $InSb$ и некоторые другие, используются для синтеза полупроводниковых материалов (см. раздел 8.5).

Ионные кристаллы характерны для соединения металлов с неметаллами, когда разность электроотрицательностей их атомов составляет более чем 1,5–2,0 единицы. Этому условию удовлетворяют многие соли ($NaCl$, KBr , $CsCl$, CaF_2 и др.), оксиды (BaO , Y_2O_3 и др.) и даже некоторые гидриды (LiH).

Типичным примером ионного кристалла может быть $NaCl_{(к)}$. В этом соединении разность электроотрицательностей χ атомов достаточно велика ($\chi_{Cl} - \chi_{Na} = 3,0 - 0,9 = 2,1$) и химическая связь имеет преимущественно ионный характер. Ионная связь не проявляет направленности. Одноатомные ионы Na^+ и Cl^- обладают электрическим полем сферической симметрии и могут формировать структуру в соответствии с принципом плотнейшей упаковки сфер, в качестве которых выступают анионы Cl^- . Октаэдрические пустоты между сферами предназначены для катионов Na^+ . Радиус октаэдрической пустоты: $r_{окт} = 0,414 r_{сф}(Cl^-) = 0,414 \cdot 0,181 \text{ нм} = 0,075 \text{ нм}$, а $r_k(Na^+) = 0,095 \text{ нм}$. Катион Na^+ крупнее октаэдрической пустоты, но он заполняет ее, чему способствует поляризация ионов и некоторые другие факторы.

Кристаллические решетки типа $NaCl$ формируют соли с еще более крупными катионами, чем Na^+ (KCl , $RbCl$, $RbBr$ и др.). Однако существует предельное отношение $r_k/r_a = 0,732$ (см. раздел 8.2), при котором октаэдрическая координация катиона становится неустойчивой. При $r_k/r_a > 0,732$ реализуется структура типа $CsCl$. Координационное число катионов и анионов становится равным восьми.

Катионы и анионы могут иметь более сложное строение, например NH_4^+ , CN^- , N_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{4-}$ и другие. Среди них ионы NH_4^+ и SO_4^{2-} имеют тетраэдрическое строение, и результирующее электрическое поле вокруг этих частиц не отличается существенно от поля точечного заряда. Ион NH_4^+ близок по размеру к ионам Rb^+ , и соль NH_4Cl может иметь структуру типа $NaCl$. Но она устойчива при температурах выше $184^\circ C$. Если температура ниже, то более устойчивой становится структура типа $CsCl$. Структурные превращения при изменении температуры испытывают и некоторые другие соли.

В ионных кристаллах проявляется сильное электростатическое взаимодействие между ионами, и такие вещества, как правило, характеризуются высокими температурами плавления, повышенной прочностью и твердостью. Однако они проявляют хрупкость. Раскалывание кристаллов происходит преимущественно вдоль плоскостей, заполненных ионами. Это можно объяснить сильным отталкиванием одноимен-

ных ионов (одинаковый знак заряда) при их сближении во время скольжения ионных плоскостей кристалла относительно друг друга.

Поскольку электроны локализованы на ионах и свободных электронов нет, то ионные кристаллы не обладают электронной проводимостью.

Пример 9.3. Представлены химические соединения, обладающие разными температурами плавления.

	$\text{AlF}_{3(\text{к})}$	$\text{AlBr}_{3(\text{к})}$	$\text{SiF}_{4(\text{к})}$	$\text{SiC}_{(\text{к})}$
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	1200	97,5	-95(возгонка)	2700

Объясним причину различия температур плавления указанных соединений.

Решение. Причина различия температур плавления неорганических веществ может быть связана с различными типами их твердых тел. Рассмотрим с этих позиций представленные химические соединения.

$\text{AlF}_{3(\text{к})}$ относится к типу ионных кристаллов. За счет сильного электростатического взаимодействия между ионами такие вещества имеют высокие температуры плавления.

$\text{AlBr}_{3(\text{к})}$ и $\text{SiF}_{4(\text{к})}$ образуют молекулярные кристаллы. Прочность химических связей внутри молекул выше, чем между молекулами, и такие вещества легко плавятся и проявляют склонность к сублимации (возгонке). Молекулы рассматриваемых веществ имеют разный состав: Al_2Br_6 и SiF_4 . Поскольку поляризуемость молекул и связанная с нею энергия межмолекулярных взаимодействий возрастают с увеличением молекулярной массы, то для $\text{Al}_2\text{Br}_{6(\text{к})}$ следует ожидать более высокое значение $T_{\text{пл}}$, чем для $\text{SiF}_{4(\text{к})}$.

$\text{SiC}_{(\text{к})}$ – ковалентные кристаллы, алмазоподобная каркасная структура (особенно β -SiC). Химическая связь Si–C является ковалентной, и такие кристаллы характеризуются высокой прочностью и твердостью.

Комментарий. $\text{SiC}_{(\text{к})}$ устойчив на воздухе до $\approx 1700^\circ\text{C}$. На поверхности $\text{SiC}_{(\text{к})}$ появляется защитная пленка, которая препятствует дальнейшему процессу окисления. Поэтому карбид кремния используют как огнеупорный конструкционный материал, который выдерживает резкие колебания температур. Из него изготавливают электроды нагревательных печей, а порошки применяют в качестве абразивного материала (карборунд).

Металлические кристаллы формируются сферическими атомами (катионами) по принципу плотнейшей упаковки. Металлическая связь между атомами сильная и ненаправленная. Делокализованные электроны обеспечивают постоянное поддержание связей между всеми атомами. Эти связи трудно разорвать, но возможно смещение плоскостей, заполненных атомами, относительно друг друга. Связь между ними продолжает сохраняться, что формирует такие свойства у металлов, как пластичность и ковкость.

Присутствие делокализованных электронов обуславливает высокую электропроводность и хорошую теплопроводность металлов. Электрическую проводимость металлов и полупроводников рассматривают на основе зонной теории (см. разделы 8.1 и 8.5).

Как уже отмечалось ранее, плотнейшая упаковка сфер осуществляется в последовательности слоев $ABAB\dots$ или $ABCABC\dots$. Первая из них приводит к кристаллической решетке с элементарной ячейкой в форме гексагональной призмы, а вторая – в форме гранецентрированного куба. Гексагональная плотнейшая упаковка характерна для Mg, Cd, Zn, Re; кубическая – для Al, Pb, Ni, Cu, Ag, Au и др. Иной тип кубической решетки (объемноцентрированная) проявляется у Cr, Mn, Fe, Nb, Mo, Ta, W. Некото-

рые металлы (Ca, Ti, Zr и др.) способны кристаллизоваться с образованием и гексагональных, и кубических структур.

На основе металлов готовят *сплавы*, т.е. материалы, которые содержат смеси атомов разных металлов. Их получают смешением расплавленных металлов и последующим охлаждением смеси. Сплавы представляют собой однородные твердые растворы. Различают *твердые растворы замещения* и *твердые растворы внедрения*. Замещение одних атомов другими может происходить, если атомы этих металлов имеют близкие значения радиусов (различие не более $\pm 15\%$) и аналогичные наборы атомных орбиталей. Так, Ag и Au могут смешиваться в любых соотношениях. Размеры их атомов примерно одинаковы, атомные радиусы 0,1442 и 0,1445 нм соответственно. Электронная конфигурация валентных уровней атомов одинакова: $(n-1)d^{10}ns^1$. Структуры металлов в чистом состоянии также одинаковы – плотнейшая кубическая упаковка (гранцентрированный куб). Другой пример твердых растворов замещения – сплавы на основе Cu и Zn (латунь).

Пример 9.4. Дан набор металлов: Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta. Их положение в периодической таблице характеризуется близостью позиций. Выделим пары металлов, наиболее благоприятные для получения сплавов на основе твердых растворов замещения.

Решение. Объединим в группы металлы с близкими конфигурациями валентных электронных уровней атомов и выпишем из справочной литературы сведения о типах их структур и значения атомных радиусов ($r_{ат}$):

Металл	Тип структуры	$r_{ат}$, нм	Металл	Тип структуры	$r_{ат}$, нм
Ti	о.ц.к.	0,145	V	о.ц.к.	0,131
Zr	о.ц.к.	0,159	Nb	о.ц.к.	0,143
Hf	о.ц.к.	0,156	Ta	о.ц.к.	0,143

Обозначение структуры: о.ц.к. – объемноцентрированный куб.

Учитывая близость структур, электронных конфигураций и радиусов атомов, можно выделить две пары металлов: Zr-Hf и Nb-Ta, наиболее благоприятных для получения сплавов на основе твердых растворов замещения.

Примечание: Ti, Zr и Hf при низких температурах формируют структуры типа гексагональной плотнейшей упаковки.

Сплавы на основе твердых растворов внедрения образуются путем размещения атомов одного вида в пустотах между атомами металла-«хозяина». В структуру металлов могут внедряться атомы H, B, N, C. Атомы H заполняют преимущественно тетраэдрические пустоты в упаковке атомов металла, а B, N и C – октаэдрические. За счет атомов внедрения несколько понижается электропроводность и особенно резко уменьшается пластичность и возрастает хрупкость сплавов. Внедрившиеся атомы сильно затрудняют скольжение относительно друг друга плоскостей, составленных из атомов металла-«хозяина».

Сталь является сплавом на основе твердого раствора внедрения. В ней атомы углерода внедряются в кристаллы железа. Малоуглеродистая сталь содержит менее 0,2 % C. Она относительно мягкая и пластичная. В среднеуглеродистой стали содержание C повышается до 0,2 – 0,6 %. Она менее пластична, более упруга, ее широко используют как конструкционный материал. Высокоуглеродистая сталь содержит 0,6 – 1,5 % C. Она приобретает жесткость и твердость, ее используют для изготовления измерительных и режущих инструментов, пружин.

Существуют технологии, позволяющие насыщать углеродом или азотом поверхность стальных изделий, что повышает их твердость, в то время как последующие слои стали сохраняют пластичность. Так получают материалы для брони, повышают устойчивость к износу поверхностей трущихся деталей машин.

Дефекты кристаллов. Совершенные кристаллы, в которых все атомы неподвижно занимают правильные положения в идеальной решетке, существуют только при температуре абсолютного нуля. В обычных условиях кристаллы несовершенны. В их кристаллической решетке содержатся дефекты. Накопление дефектов до определенной концентрации приводит к понижению энергии кристаллической решетки, поэтому оно термодинамически оправдано.

Роль дефектов чрезвычайно важна. От их природы и концентрации зависит большинство химических, физико-химических, электрических, магнитных, механических и других свойств твердых тел. Фактически всегда мы имеем дело с реальными кристаллами, в которых случайно или целенаправленно формируются дефекты.

Большое разнообразие дефектов затрудняет их классификацию. Ограничимся лишь основными принципами. По протяженности в пространстве дефекты подразделяются на *точечные* и *протяженные*. Точечный дефект включает в себя один атом или вакансию в регулярной позиции кристаллической решетки. Основные типы точечных дефектов – *дефекты Шоттки* и *дефекты Френкеля*.

К протяженным дефектам относятся *линейные дефекты*, или *дислокации*, которые можно представить как линейные ассоциации точечных дефектов. Иногда выделяют *планарные дефекты*, которые охватывают целые слои кристаллической решетки.

Дефекты можно подразделить также по происхождению на *собственные* и *примесные*. Собственные дефекты кристалла имеют термическое происхождение. Примесные дефекты образуются за счет введения в кристалл легирующих добавок. Например, дефекты Шоттки и Френкеля являются собственными. Примесные дефекты (введение легирующих добавок) создаются в кристаллической решетке при синтезе полупроводниковых материалов (см. раздел 8.5). Сплавы внедрения также можно рассматривать как материалы с примесными дефектами.

Рассмотрим более подробно некоторые типы точечных и протяженных дефектов.

Дефекты Шоттки выражаются в форме вакансий атомов или ионов в кристаллической решетке (рис. 9.11, а).

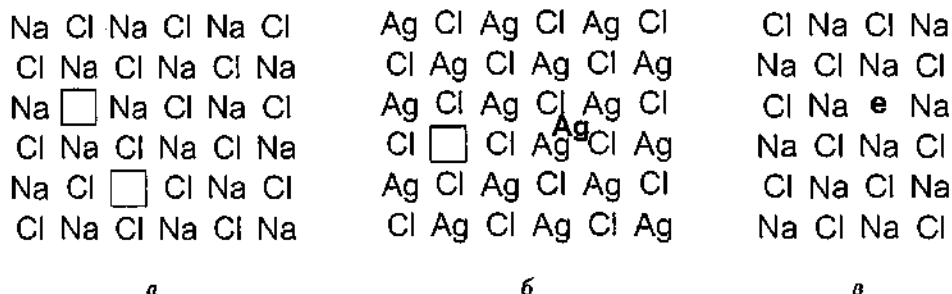


Рис. 9.11. Типы точечных дефектов: а – дефекты Шоттки; б – дефекты Френкеля; в – центры окраски, или F-центры (квадратами обозначены вакантные позиции)

Для сохранения стехиометрии число вакансий по катионам и анионам в кристалле должно быть одинаково. Для компенсации избыточного заряда внутри кристалла возможно также накопление катионов или анионов на его поверхности. Вакансии могут распределяться по кристаллу хаотически или группироваться с образованием пар или ассоциаций.

Дефекты Френкеля представляют собой атомы, удаленные из основных позиций кристаллической решетки (образуются вакансии) и перешедшие в межузельные позиции. Дефекты Френкеля характерны для $\text{AgCl}_{(к)}$ (см. рис. 9.11, б). В межузельной позиции ион Ag^+ оказывается окруженным по тетраэдру четырьмя ионами Cl^- (два иона Cl^- в плоскости листа и по одному ниже и выше плоскости листа). За счет поляризационного эффекта ион Ag^+ стабилизируется в этой позиции. Поляризационный эффект не характерен для ионов Na^+ , и дефекты Френкеля не образуются в структуре $\text{NaCl}_{(к)}$.

Точечные дефекты в значительной мере определяют диффузионные процессы в кристаллах. Диффузию можно рассматривать как особый процесс переноса вещества. В совершенных кристаллах диффузия атомов, ионов или молекул очень затруднена. За счет дефектов диффузия в кристаллах резко возрастает. Так, если в кристалле имеется вакансия, то в неё может перейти соседний атом или ион. На месте его образуется вакансия. При продолжении такого процесса происходит перемещение вакансии или, что равноценно, атома (иона).

В ионных проводниках (твердых электролитах) ионная проводимость достигает высокого уровня. К сожалению, ионные проводники проявляют эту способность нередко только при повышенных температурах.

Центры окраски также можно отнести к точечному типу дефектов. Но они имеют примесный характер.

Рассмотрим центры окраски на примере $\text{NaCl}_{(к)}$. Если в кристалле появляются анионные вакансии, то соединение становится нестехиометрическим, что выражается формулой $\text{Na}_{1+\delta}\text{Cl}$ ($\delta \ll 1$). Анионные вакансии в кристаллической решетке занимают электроны. Особый интерес вызывает то, что кристалл приобретает окраску. Захваченный вакансией электрон ведет себя как электрон в атоме (в ограниченном по пространству потенциальном поле). Такой электрон обладает набором энергетических уровней, а перескоки электронов между ними характеризуются энергиями, соответствующими видимой области электромагнитного спектра. Поэтому данный тип дефектов получил название центров окраски (*F-центров*).

Дислокации являются одним из важных типов протяженных дефектов. Ознакомимся с **краевыми дислокациями**. Проекция краевой дислокации показана на рис. 9.12, а.

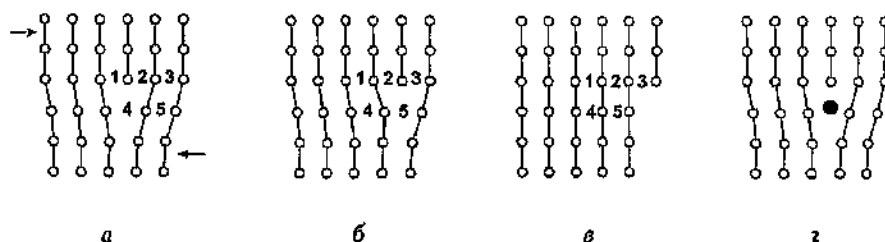


Рис.9.12. Проекция краевой дислокации и ее перемещение под действием сдвигового напряжения

Краевая дислокация представляет собой атомную полуплоскость, которая пронизывает только часть пространства кристалла. Атомные плоскости, показанные в проекции на плоскость листа линиями, в идеальном кристалле должны быть параллельны друг другу. Дополнительная полуплоскость искажает некоторую область кристалла и вызывает напряжения вдоль линии дислокации, составляющей край полуплоскости (перпендикулярна плоскости листа в точке 1, см. рис. 9.12, а). За счет напряжения в кристалле дислокация легко может переместиться в точку 2 (см. рис. 9.12, б). Для этого достаточно небольшой деформации атомных плоскостей на участках, соответствующих точкам 1, 2 и 4. Далее возможны деформации на участках кристалла, соответствующих точкам 2, 3 и 5, и дислокация смещается в точку 3 (см. рис. 9.12, в). Если к кристаллу приложить сдвиговые напряжения, как показано на рис. 9.12, а, то перемещение полуплоскости приобретет направленное движение вплоть до выхода ее на поверхность кристалла. Если полуплоскости будут зарождаться на одной стороне кристалла, а затем перемещаться и выходить на противоположной, то произойдет макроскопический сдвиг одной части кристалла относительно другой.

Таким образом, возникновение и перемещение краевых дислокаций объясняет причину относительно легкой деформации металлических тел.

Кстати, с этих же позиций можно объяснить повышение прочности или твердости металлов. Допустим, что в кристалл введен примесный атом, например атом углерода в состав железа (см. рис. 9.12, г). Дислокация перемещается до тех пор, пока не встречает на своем пути примесный атом. Движение дислокации прекращается. Примесный атом играет роль стопора, ограничивающего движение дислокации.

Протяженные дефекты не ограничиваются краевыми дислокациями. Другой их тип – *винтовые дислокации*. Схема винтовой дислокации показана на рис. 9.13.

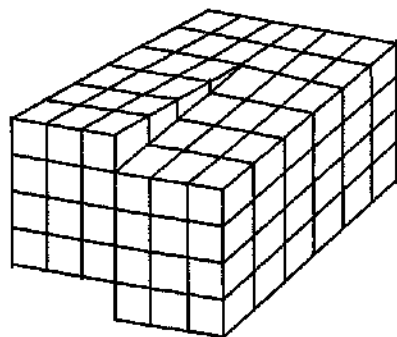


Рис.9.13. Схема винтовой дислокации

На схеме изображен кристалл. На него нанесена сетка линий, выделяющих малые кубы – элементарные ячейки. Виден срез в кристалле, за счет которого одна сторона передней грани кристалла выше другой на параметр элементарной ячейки. Если представить ось, проходящую горизонтально через точку начала среза, то она будет винтовой осью. При повороте вокруг нее одна часть кристалла как бы разворачивается относительно другой части. Отсюда название данного типа дислокаций.

Поверхность твердых тел, как и поверхность жидкостей, характеризуется нескомпенсированным со стороны газовой фазы полем сил между атомами, ионами или молекулами. Для образования поверхности требуется совершить работу по переносу части атомов, ионов или молекул из объема твердого тела на поверхность. Количественной характеристикой этого процесса является *удельная поверхностная энергия*, расходуемая на создание единицы площади поверхности. В условиях достижения равновесия между поверхностным слоем и объемом, которое, в отличие от равновесия в жидкости, устанавливается медленно, справедливо также понятие *поверхностного натяжения* $\sigma_{кр,г}$, которое выражает энергию образования единицы поверхности раздела кристаллической и газовой фаз.

Поверхностный слой представляет собой границу, на которой обрывается регулярная периодичность позиций атомов, ионов или молекул кристаллической решетки. Поскольку поверхностные частицы втягиваются внутрь твердого тела, то может происходить изменение одного или нескольких параметров кристаллической решетки поверхностного слоя.

На поверхность твердого тела могут выходить грани кристаллов разных видов. Так, состав поверхности кубических кристаллов $MgO_{(к)}$ представляется тремя основными вариантами (рис. 9.14). Изменение состава атомов на поверхности проявляется в неодинаковой реакционной способности твердого тела.

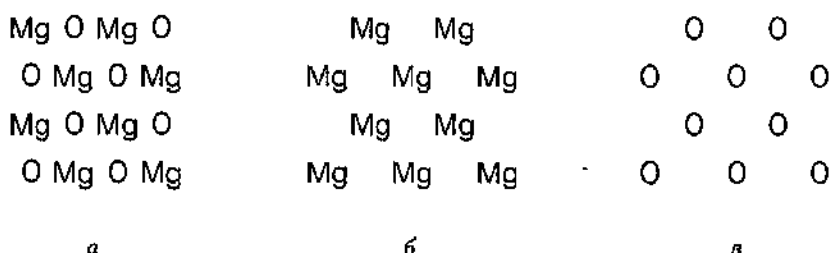


Рис. 9.14. Изменение состава поверхности $MgO_{(к)}$ в зависимости от выхода на поверхность различных граней кристалла: а, б, в – разные варианты заполнения граней атомами

Поверхность твердого тела характеризуется не только составом, но и структурой. Значительное влияние на структуру поверхности оказывают дефекты. Обычно поверхность твердого тела не является строго плоской, но имеет искажения, например, в области выхода дислокаций. Происходит образование *спиральных ступеней*, или *винтовых дислокаций* (рис. 9.15), которые играют важную роль в процессе роста кристаллов.

Поверхность кристаллов в чистом виде может сохраняться только в высоком вакууме. Но в присутствии газовой атмосферы на поверхности *адсорбируются* (концентрируются) атомы или молекулы газа. Твердое тело выступает в качестве *адсорбента*. Различают *физическую* и *химическую адсорбции*. Физическая адсорбция отличается от химической меньшим количеством теплоты, выделяемой при адсорбции. Физическая адсорбция обратима. Обратный процесс – десорбция – легко протекает, например, при повышении температуры. Химическая адсорбция сопровождается образованием нового химического соединения в поверхностном слое. Возможность его образования или разложения подчиняется тем же законам, которые действуют в отношении химических соединений.

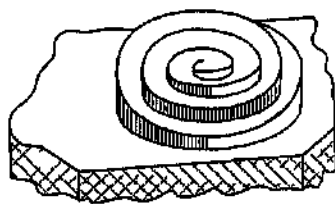


Рис. 9.15. Схема поверхностной винтовой дислокации

Поверхность является важной характеристикой катализаторов. Механизм *гетерогенного катализа*, протекающего на поверхности твердых тел, отличается сложностью. Можно лишь отметить, что активность катализатора выше, когда реагирующие вещества адсорбируются на его поверхности, сохраняя подвижность, а продукты реакции, наоборот, легко десорбируются. Замечено также, что каталитическая активность металлов связана с электронной проводимостью, а полупроводниковых материалов – с полупроводниковыми свойствами.

Структура поверхности металлов влияет на их коррозионную устойчивость (см. раздел 10.7).

Граница раздела фаз твердое тело – жидкость. Следует различать *поверхность* твердого тела или жидкости, когда они граничат с газом (воздухом), и *границу раздела фаз* твердое тело – жидкость. Межфазным взаимодействием твердое тело – газ или жидкость – газ можно пренебречь. Но для границы раздела фаз твердое тело – жидкость имеет значение явление *смачивания* поверхности твердого тела жидкостью. Взаимодействие между молекулами жидкости и ионами или молекулами поверхности имеет адсорбционную природу. Иначе говоря, между кристаллом и раствором имеет место *адгезия* (сцепление). *Межфазную энергию* $\gamma_{кр.ж}$ представляют как энергию, необходимую для создания единицы поверхности раздела фаз твердое тело – жидкость.

Проанализируем более подробно явление *смачивания твердого тела жидкостью*. Представим, что на поверхность твердого тела поместили каплю жидкости. Получается система, имеющая три межфазные границы: твердое тело – газ, жидкость – газ и твердое тело – жидкость. Первые две из них характеризуются поверхностным натяжением ($\sigma_{кр.г}$ и $\sigma_{ж.г}$, соответственно), третья – межфазной энергией ($\gamma_{кр.ж}$). Все перечисленные величины можно изобразить векторами. Принимают во внимание то, что поверхностной и межфазной энергиям соответствуют силы, направленные вдоль поверхности и приходящиеся на единицу длины периметра, ограничивающего ту или иную поверхность (периметр границы капли на поверхности). Применительно к капле жидкости, помещенной на поверхности твердого тела, распределение сил можно изобразить схемой (рис. 9.16, б). Угол θ , который образован касательной к поверхности капли (вектором $\sigma_{ж.г}$) и поверхностью твердого тела, называется *краевым углом* или *углом смачивания*. Его всегда измеряют со стороны капли.

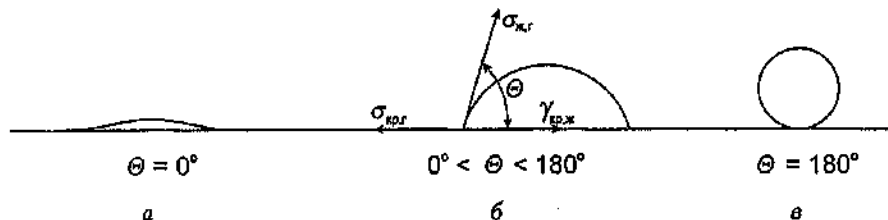


Рис.9.16. Различные варианты смачивания поверхности кристалла каплей жидкости: а – полное смачивание; б – ограниченное смачивание; в – отсутствие смачивания

На рис.9.16 показаны различные идеализированные варианты смачивания поверхности твердого тела каплей жидкости. Первый вариант указывает на полное смачивание поверхности жидкостью, а третий – на отсутствие какого-либо смачивания. Средняя схема отражает промежуточные варианты смачивания. В условиях равновесия все три силы уравниваются друг друга, что выражается *уравнением Юнга*:

$$\sigma_{кр.г} = \gamma_{кр.ж} + \sigma_{ж.г} \cdot \cos \theta, \quad (9.1)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{кр.г} - \gamma_{кр.ж}}{\sigma_{ж.г}}. \quad (9.2)$$

Таким образом, $\cos \theta$ является мерой смачивания поверхности твердого тела жидкостью, а разность $(\sigma_{\text{кр.г}} - \gamma_{\text{кр.ж}})$ определяет результат взаимодействия твердого тела с жидкостью. Если $\sigma_{\text{кр.г}} > \gamma_{\text{кр.ж}}$, то $0^\circ < \theta < 90^\circ$ или $1 > \cos \theta > 0$. В этом случае энергетически выгодно уменьшение поверхности твердого тела за счет покрытия жидкостью. Поверхность называют или *лиофильной*, т.е. проявляющей сродство к жидкости (растворителю), или *гидрофильной*, если жидкостью является вода. Примером может быть стекло по отношению к воде ($\theta = 0^\circ$). В обратном случае, т.е. при $\sigma_{\text{кр.г}} < \gamma_{\text{кр.ж}}$, когда $90^\circ < \theta < 180^\circ$ или $0 > \cos \theta > -1$, поверхность считается *лиофобной* (*гидрофобной*). Поверхность стекла является лиофобной по отношению к ртути ($\theta \cong 140^\circ$). Тефлон проявляет гидрофобность по отношению к воде ($\theta = 108^\circ$). Вода стекает с такой поверхности. Чистая поверхность металлов обычно гидрофобна. Но покрываясь оксидами, она приобретает гидрофильные свойства.

Пример 9.5. Неполарные поверхности, например поверхности многих вещей, покрытых пленкой углеводородов, плохо смачивается водой. Возможно ли улучшить смачиваемость таких поверхностей, добавляя в воду поверхностно-активные вещества (ПАВ)?

Решение. Поверхностно-активные вещества концентрируются в поверхностном слое воды и понижают межфазную энергию $\gamma_{\text{кр.ж}}$ и поверхностное натяжение $\sigma_{\text{ж.г}}$. Как видно из рис. 9.16, б, при неизменной величине $\sigma_{\text{кр.г}}$ равновесие сохранится, если будет уменьшаться краевой угол θ , т.е. при увеличении вектора $\sigma_{\text{ж.г}} \cdot \cos \theta$. Следовательно, смачивание поверхности в присутствии ПАВ должно улучшаться.

Примечание: явление смачивания может существенно усложняться из-за адсорбции ПАВ на поверхности твердого тела.

Двойной электрический слой возникает на границе раздела твердое тело – раствор. Твердое тело высвобождает в раствор часть ионов, которые в поверхностном слое имеют повышенную энергию. Проявляется тенденция к уменьшению поверхностного натяжения. Важную роль в этом процессе играет жидкая фаза. Полярные молекулы растворителя, особенно воды, взаимодействуют с ионами поверхности твердого тела и способствуют их переходу в раствор. В результате выхода части ионов в раствор поверхность твердого тела приобретает электрический потенциал относительно раствора.

Для перевода ионов с поверхности твердого тела в раствор необходимо совершить работу по преодолению электрических сил притяжения ионов со стороны поверхности, имеющей заряд противоположного знака. Процесс сольватации (гидратации) ионов в растворе, наоборот, дает выигрыш энергии. В конечном итоге эти две тенденции уравниваются и наступает динамическое равновесие процессов перехода ионов из твердого тела в раствор и их возвращения к твердой поверхности. Концентрация ионов у поверхности твердого тела оказывается выше, чем в объеме раствора. Формируется так называемый *двойной электрический слой*, включающий в себя заряженную поверхность твердого тела и слой ионов, сконцентрированных у поверхности и имеющих по отношению к ней заряд противоположного знака.

Следует остановиться на рассмотрении различий в формировании двойного электрического слоя на границах раздела фаз металл – раствор и ионный кристалл – раствор. С поверхности металла в раствор переходят только катионы, и за счет оставшихся в металле избыточных электронов его поверхность приобретает отрица-

тельный заряд. Ионный кристалл способен высвобождать в раствор как катионы, так и анионы. Повышенный переход в раствор катионов обуславливает отрицательный заряд поверхности кристалла, а преимущественный переход анионов — положительный.

Возможна также адсорбция на поверхности твердого тела ионов определенного заряда или полярных молекул. За счет адсорбированных ионов поверхность приобретает четко выраженный заряд. Адсорбированные ионы называют поэтому *потенциалопределяющими ионами*. В растворе рядом с поверхностью формируется слой ионов противоположного знака, или *противоионов*. Таким образом, двойной электрический слой включает в себя адсорбированные ионы или любые ионы, которые создают избыточный заряд поверхности, и противоионы.

Схемы двойного электрического слоя для металла и твердого тела с адсорбированными ионами показаны на рис. 9.17.

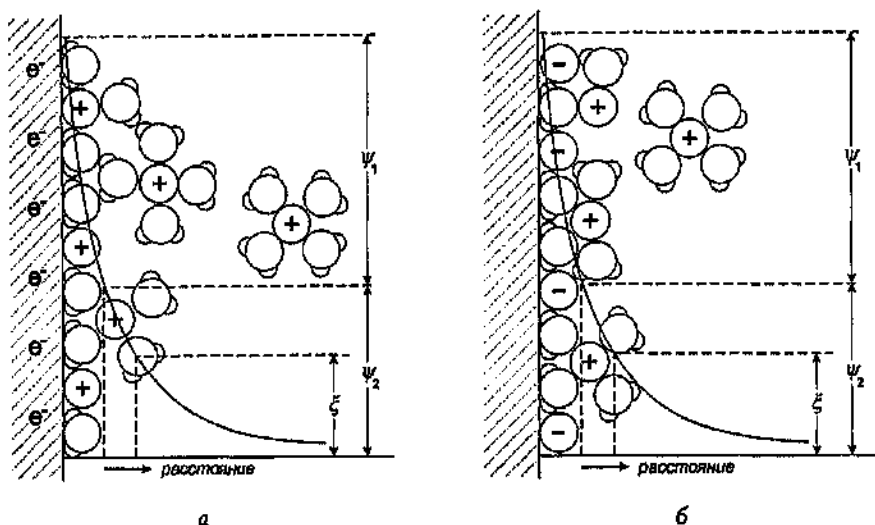


Рис. 9.17. Схемы двойного электрического слоя на границах раздела фаз металл — раствор (а) и твердое тело с адсорбированными анионами — раствор (б) (ионы изображены сферами, на которые нанесены знаки заряда, молекулы воды — сферами без указания заряда)

Двойной электрический слой принято подразделять на две части: плотную (слой Гельмгольца) и диффузную (слой Гюи). Металлы формирует плотный слой ионами, удерживаемыми у поверхности за счет сил преимущественно кулоновского характера. На поверхности других твердых тел ионы или полярные молекулы могут испытывать дополнительное взаимодействие ковалентного характера (адсорбированные ионы). Изменение потенциала в пределах плотного слоя носит почти линейный характер и на границе плотного слоя достигает величины ψ_1 (см. рис. 9.17, а, б). Диффузная часть двойного слоя формируется теми ионами, которые перешли в раствор с поверхности твердого тела (см. рис. 9.17, а) или противоионами (см. рис. 9.17, б). Возможны и смешанные варианты. Потенциал в диффузной части двойного слоя изменяется нелинейно и достигает величины ψ_2 . Межфазный скачок потенциала в целом представляет собой сумму $\psi_1 + \psi_2$.

При движении твердого тела и жидкости относительно друг друга проявляется *электрокинетический потенциал*, или ξ -*потенциал* (см. рис. 9.17). Его величина особенно чувствительна к составу раствора, включая ионы, которые непосредственно не участвуют в формировании двойного электрического слоя.

Образование двойного электрического слоя и возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз металл – раствор, который иначе называют *абсолютным электродным потенциалом*, относятся к важнейшим понятиям в электрохимии (см. раздел 10.1). Величина электрического потенциала на поверхности частиц твердых тел определяет устойчивость коллоидных растворов (см. раздел 9.5). Двойные электрические слои проявляются в биохимических системах, в частности на стенках клеток.

Пример 9.6. Частички малорастворимого иодида серебра $\text{AgI}_{(к)}$ погружены в воду. Может ли на поверхности $\text{AgI}_{(к)}$ образоваться заряд и возможно ли его влияние на растворимость этой соли?

Решение. $\text{AgI}_{(к)}$ является малорастворимым сильным электролитом. Его растворимость в воде описывается уравнением реакции



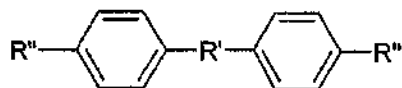
и характеризуется величиной произведения растворимости, $\text{ПР}(\text{AgI}) = 1,5 \cdot 10^{-16}$. Ранее было сказано, что в раствор переходит равное количество ионов Ag^+ и I^- (см. раздел 3.11). Но строго говоря, это не совсем так. Катионы Ag^+ гидратируются сильнее, чем анионы I^- , и поступают в раствор в несколько большем количестве по сравнению с анионами. Поверхность частиц $\text{AgI}_{(к)}$ приобретает отрицательный заряд, а ионы Ag^+ выступают в качестве противоионов.

Дополнительно введем в раствор ионы Ag^+ , например в виде AgNO_3 . За счет сдвига равновесия часть ионов Ag^+ начнет адсорбироваться на поверхности $\text{AgI}_{(к)}$. Отрицательный заряд поверхности частиц будет понижаться. Повышая концентрацию ионов Ag^+ в растворе, можно понизить заряд поверхности вплоть до нуля или даже изменить его знак на противоположный (перезарядка поверхности).

Частицы $\text{AgI}_{(к)}$, приобретая поверхностный заряд, могут образовывать устойчивые коллоидные растворы (см. раздел 9.5). Кажущаяся растворимость $\text{AgI}_{(к)}$ становится выше той, которую вычисляют, используя величину $\text{ПР}(\text{AgI})$. Понижая величину поверхностного заряда, можно ослабить этот эффект.

Жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, где такой порядок отсутствует. В жидких кристаллах порядок теряется в одном или двух направлениях. Они приобретают текучесть жидкостей, но сохраняют анизотропию свойств кристаллов. Жидкие кристаллы термодинамически устойчивы и существуют в температурной области, ограниченной с одной стороны температурой плавления, при которой обычный твердый кристалл переходит в жидкий, а с другой – температурой превращения жидкого кристалла в обычную изотропную жидкость.

Жидкокристаллическое состояние проявляется у веществ с молекулами удлинённой формы. Примером таких веществ могут быть некоторые ароматические соединения, содержащие бензольные кольца, соединенные между собой в цепочки органическими радикалами в пара-положениях, например соединения с общей формулой



где R' : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$, R'' : $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{O}-\text{CH}_3$ и др.

Жидкие кристаллы подразделяются по структуре, по крайней мере, на три типа: на *нематические* (от греч. «игольчатый»), *холестерические* (производные холестерина и других оптически активных стероидов) и *смектические* (от греч. «мыльный»).

Нематические жидкие кристаллы характеризуются параллельной ориентацией осей удлинённых молекул, но беспорядочным расположением позиций молекул в объёме жидкого кристалла. Как показано на рис. 9.18, а, оси молекул ориентированы вдоль координатной оси z , а их центры тяжести располагаются беспорядочно в трёхмерном пространстве.

В холестерических жидких кристаллах молекулы расположены так же как в нематических кристаллах, но оси молекул меняют ориентацию последовательно вдоль одного из направлений пространства. Так, на рис. 9.18, б показан поворот осей молекул по часовой стрелке в плоскости xz при движении наблюдателя вдоль оси y . Вдоль этого направления условно выделены удалённые друг от друга плоскости, отражающие разные ориентации молекул. В действительности в двух соседних плоскостях направление ориентации осей молекул различается лишь на угол около $0,5^\circ$. В целом реализуется винтообразная структура, выраженная спиралью с определённым шагом. Структуры подобного типа имеют производные холестерина, отсюда их название.

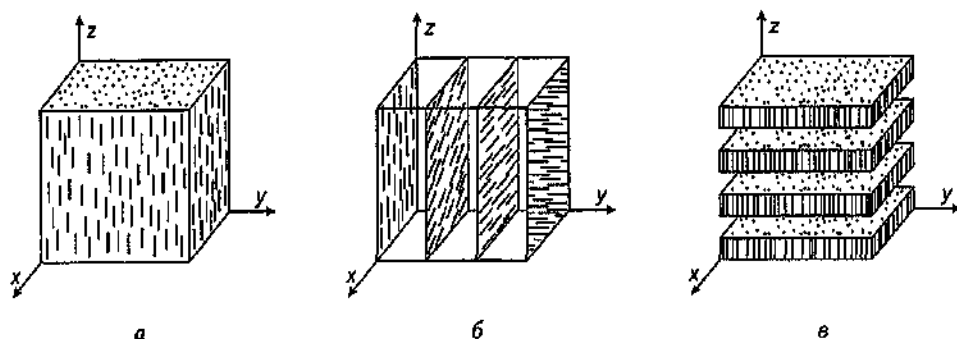


Рис. 9.18. Жидкие кристаллы разного строения:
а – нематические; б – холестерические; в – смектические

Структура смектических жидких кристаллов построена таким образом, что центры тяжести молекул располагаются в определенных плоскостях, повторяющихся на равных расстояниях в одном измерении (вдоль оси z на рис. 9.18, в), но сохраняют беспорядок и подвижность в двух других измерениях (в плоскости xu на рис. 9.18, в).

По степени упорядочения структуры смектические жидкие кристаллы наиболее близки к твердым кристаллам, а нематические – к жидкостям. Не случайно поэтому некоторые твердые вещества при нагревании переходят в жидкое состояние, испытывая превращения в последовательности: твердый кристалл $\rightarrow$ смектический жидкий кристалл $\rightarrow$ нематический жидкий кристалл $\rightarrow$ жидкость.

Межмолекулярные силы, обеспечивающие ориентацию молекул в жидких кристаллах, являются слабыми. Они легко разрушаются, и молекулы могут приобретать новое направление ориентации. Изменения в структуре жидких кристаллов происходит при повышении температуры, под воздействием механических напряжений, элек-

трических и магнитных полей. В свою очередь, структурные изменения существенно влияют на оптические, электрические и другие свойства жидких кристаллов.

Рассмотрим примеры применения жидких кристаллов. При наложении электрического поля на слой однородно ориентированного нематического жидкого кристалла происходит переориентация молекул, переходящая при росте напряжения поля в беспорядочное движение. Если первоначально слой был прозрачным, то в описанных условиях он начинает рассеивать свет. Этот эффект используется в буквенно-цифровых индикаторах. Для сохранения изображения требуется низкое напряжение, порядка нескольких вольт, и небольшая потребляемая мощность, около $0,1 \text{ мВт/см}^2$.

Подобные задачи решаются также за счет способности жидких кристаллов поворачивать плоскость поляризации света.

При использовании холестерических жидких кристаллов создается возможность управлять с помощью электрических полей шагом спирали винтовой структуры, что изменяет длину волны рассеянного света, проходящего через слой жидкого кристалла. Такой эффект реализуется при создании цветных дисплеев. В тех случаях, когда этот же эффект достигается при изменении температуры, появляется возможность использовать жидкие кристаллы в термографических приборах, удобных для диагностики ряда заболеваний человека и животных.

9.2. Кристаллическая структура твердых тел

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах дает возможность исследовать кристаллическую структуру твердых тел. Излучение рассеивается веществом, когда длина волны излучения λ соизмерима с расстоянием r между двумя рассеивающими частицами (атомами, ионами, молекулами). Если составляющие излучения имеют разную длину волны, то происходит их разложение кристаллом, подобное разложению света, проходящего через стеклянную призму. Но при исследовании кристаллических структур обычно используют монохроматизированное рентгеновское излучение. Геометрия дифракции монохроматизированного рентгеновского излучения кристаллом схематически показана на рис.9.19.

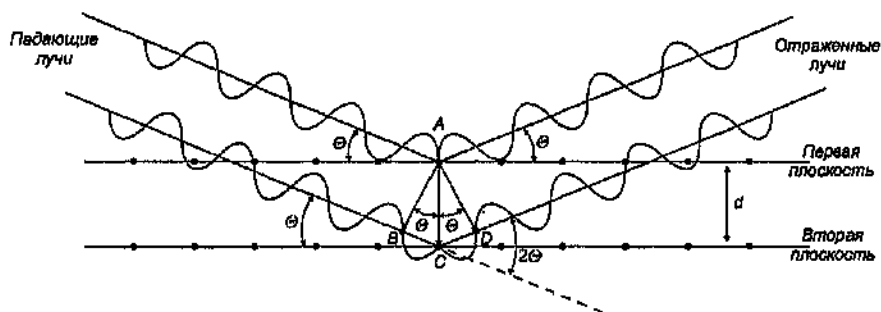


Рис.9.19. Геометрия дифракции рентгеновского излучения на плоскостях решетки

Кристаллическую решетку составляют регулярно чередующиеся плоскости, заселенные атомами, ионами или молекулами. Рентгеновские лучи падают на поверхность кристалла под углом θ . Атомы или другие частицы, лежащие в плоскостях кристалла, частично отражают падающие рентгеновские лучи. Углы падения и отражения лучей равны, и в целом их направление меняется на угол 2θ .

Сравним ход лучей, отражающихся от первой и второй плоскостей кристалла (см. рис. 9.19). Разность хода лучей составляет $BC + CD$. Согласно приведенной схеме

$BC = CD = d \sin \theta$, где $d = AC$ характеризует *межплоскостное расстояние*. Если отраженные лучи оказываются в одной фазе, то происходит их взаимное усиление (положительное сложение). Это явление обнаруживается только при строгом соотношении параметров, определяемых *уравнением Брэгга*

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (9.3)$$

где λ длина волны излучения; n – порядок дифракции ($n = 1, 2, 3 \dots$); d – межплоскостное расстояние; θ – угол падения (угол дифракции). В тех случаях, когда это условие не выполняется, интенсивность отраженного излучения резко падает. Отсюда, зная значения θ , при которых условие Брэгга выполняется, можно вычислить величину d .

Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка. Катод рентгеновской трубки служит источником электронов. Между катодом и анодом создается высокая разность потенциалов. Электроны устремляются с большой скоростью к аноду. Рентгеновское излучение возникает в результате столкновения электронов с материалом анода рентгеновской трубки. Длина волны рентгеновского излучения зависит от материала анода. Для излучений рентгеновских трубок с анодом из разных материалов характерны следующие значения λ (K_α -излучения):

материал анода	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
λ , нм	0,0709	0,154	0,166	0,179	0,194	0,229

При выборе материала анода рентгеновской трубки стремятся предотвратить возможность возбуждения электронов в атомах исследуемого вещества под действием рентгеновского излучения. Возбуждение происходит, если атомный номер металла анода значительно больше атомного номера металла, входящего в состав вещества.

Пример 9.7. Вычислим величину межплоскостного расстояния (d) кристаллической решетки если известно, что для «медного» излучения дифракция первого порядка наступила при угле $2\theta = 45,54^\circ$.

Решение. Для расчета используем уравнение Брэгга

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}. \quad d = \frac{1 \cdot 0,154 \text{ нм}}{2 \cdot 0,387} = 0,199 \text{ нм}.$$

Ответ: 0,199 нм.

Для выполнения рентгеновского анализа используют приборы – *рентгеновские дифрактометры*. В зависимости от задач и методик исследования различают *рентгеновский структурный анализ* и *рентгеновский фазовый анализ*.

В рентгеновском структурном анализе обычно исследуют монокристалл вещества размером 0,1–0,5 мм. Применяют как полихроматическое (метод Лауэ), так и монохроматическое рентгеновское излучение. Картины рассеяния рентгеновских лучей регистрируют счетчиками ионизирующего излучения. Обработку результатов измерений осуществляют с помощью ЭВМ. Итогом исследования является определение структуры вещества, включая координаты атомов.

Рентгеновский фазовый анализ позволяет определить фазовый состав кристаллических образцов. Разные фазы дают отличающиеся друг от друга дифракционные картины – рентгенограммы, представляющие собой наборы дифракционных пиков. В справочной литературе приводятся сведения о дифракционных картинах известных химических соединений. Эти сведения включают в себя значения d , вычисленные по положению максимумов дифракционных пиков (на дифрактограмме фиксируются значения 2θ), и интенсивности дифракционных пиков I . Идентификация фаз в исследуемом образце основывается на сопоставлении значений d , вычисленных по результатам анализа, со

справочными данными для определенных фаз. Вывод о наличии фазы возможен, если совпадает не менее трех значений d . Учитываются также значения I . В кристаллическом образце может присутствовать как одна, так и несколько фаз.

Рентгеновский фазовый анализ позволяет использовать образцы в виде порошка. Микрокристаллы порошкообразного образца беспорядочно ориентированы относительно падающего пучка рентгеновских лучей. Однако некоторые из них оказываются ориентированными так, что для системы их плоскостей выполняется уравнение Брэгга и происходит дифракция. Если вращать образец, то в дифракции будет участвовать большее число микрокристаллов и интенсивность дифракционной картины возрастет.

Кроме рентгенографии, основанной на дифракции рентгеновских лучей, существуют *электронография* и *нейтронография*. В них используется соответственно дифракция электронов и нейтронов. Потоки элементарных частиц также являются излучениями. Длина волны движущихся частиц определяется соотношением де Бройля (см. раздел 6.4). Дифракционная картина описывается уравнением Брэгга.

Электронография, в отличие от рентгенографии, позволяет получать более точные данные координат атомов в кристаллах. У нейтронографии свои особенности. Нейтроны рассеиваются не только тяжелыми, но и легкими атомами, что ценно при определении координат легких атомов в кристаллах. Однако получение и использование нейтронных пучков требует более сложного технического оснащения, и нейтронография применяется лишь как дополнительный метод при исследовании строения веществ.

Семь кристаллографических систем. Эти системы и соответствующие им независимые типы элементарных ячеек являются основой для классификации кристаллов. Вспомним, что элементарная ячейка представляет собой параллелепипед, построенный на кратчайших трансляциях, направленных по трем кристаллографическим осям координат, и характеризующийся тремя линейными (a , b и c) и тремя угловыми (α , β и γ) параметрами (см. раздел 9.1). Каждой из семи кристаллографических систем свойственны определенные комбинации параметров элементарной ячейки, приведенные в табл. 9.1. Вместе с тем, кристаллографические системы включают 14 видов трансляционных решеток или *решеток Браве*. Они также приведены в таблице и показаны на рис. 9.20.

Т а б л и ц а 9.1. Семь кристаллографических систем и четырнадцать решеток Браве

Кристаллографическая система	Параметры элементарной ячейки	Решетки Браве
Кубическая	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Примитивная Объемноцентрированная Гранецентрированная
Тетрагональная	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Примитивная Объемноцентрированная
Ортогональная («ромбическая»)	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Примитивная Объемноцентрированная Базоцентрированная Гранецентрированная
Гексагональная	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Примитивная
Ромбоэдрическая	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Примитивная
Моноклинная	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Примитивная Базоцентрированная
Триклинная	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Примитивная

Кубическая элементарная ячейка является основой кубической решетки.

Тетрагональная элементарная ячейка можно получить, если куб вытянуть или сжать, действуя силами на две его параллельные грани, и один из линейных параметров, например c , станет не равным двум другим линейным параметрам.

Ортогональная элементарная ячейка получится, если изменить по сравнению с кубом еще один линейный параметр. Элементарная ячейка станет прямоугольным параллелепипедом, у которого все углы прямые, а все ребра разных размеров.

Гексагональная элементарная ячейка структуры имеет базисную плоскость (плоскость основания), которая совпадает с плоскостью плотноупакованного слоя сфер (см.рис.9.7, б). Гексагональную ячейку можно заменить тремя примитивными параллелепипедами.

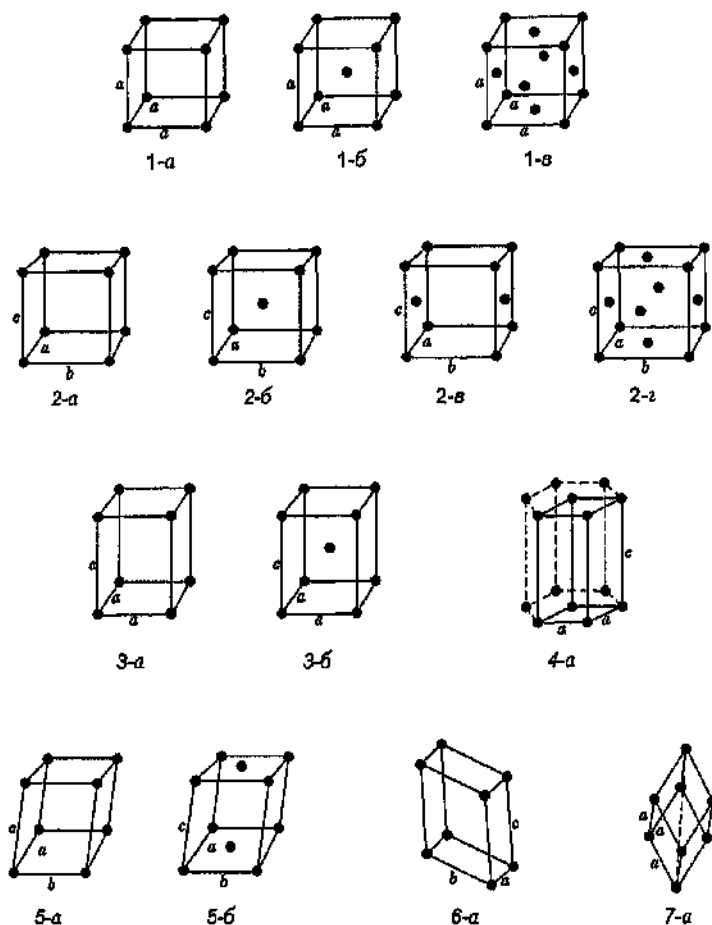


Рис.9.20. Четырнадцать решеток Бравэ: 1 – кубическая (a – примитивная, b – объемноцентрированная, $в$ – гранецентрированная); 2 – ортогональная (a – примитивная, $б$ – объемноцентрированная; $в$ – базоцентрированная; $г$ – гранецентрированная); 3 – тетрагональная (a – примитивная, $б$ – объемноцентрированная); 4 – гексагональная, 5 – моноклиническая (a – примитивная, $б$ – базоцентрированная); 6 – триклиническая (a – примитивная); 7 – ромбоэдрическая (a – примитивная)

Ромбоэдрическую элементарную ячейку можно получить путем растяжения или сжатия кубической элементарной ячейки, вдоль одной из ее объемных диагоналей образуется ромбоэдр. Размеры ребер не изменяются, и все три угла остаются равными между собой, но становятся не равными 90° . Если посмотреть на элементарную ячейку в направлении диагонали, вдоль которой проведена деформация куба, то увидим вершину, в которой сходятся три ребра (треугольник), что определяет другое название кристаллографической системы – *тригональная*.

Моноклинную элементарную ячейку удобно представить как деформированную ортогональную ячейку. Если верхнюю грань прямоугольного параллелепипеда сдвинуть относительно нижней грани в направлении, параллельном одному из ребер, то один из углов становится не равным 90° .

Триклинная элементарная ячейка самая несимметричная. В ней не равны между собой ни линейные и ни угловые параметры.

Как следует из рис. 9.20, каждая кристаллографическая система включает в себя примитивную, или простую, решетку (*P*-решетку), у которой заняты атомами только угловые точки элементарной ячейки. Кубическая, тетрагональная и ромбическая системы включают в себя объемноцентрированные решетки (*I*-решетки), содержащие атом в центре элементарной ячейки. В гранецентрированных решетках (*F*-решетки) атомы находятся в центрах всех граней, а в базоцентрированных решетках (*C*-решетки) центрированы грани, являющиеся основаниями.

Основой всех кристаллов являются рассмотренные выше решетки Бравэ. Следует иметь в виду, что в любой решетке Бравэ все узлы должны быть представлены атомами одного сорта. Если кристалл включает в себя ионы разных видов, то его структуру можно воспроизвести, если «вставить» одну трансляционную решетку в другую. Примером может служить структура $\text{MgO}_{(к)}$ (структура типа каменной соли), включающая в себя две пронизывающие друг друга кубические гранецентрированные решетки, одна из которых построена ионами Mg^{2+} , а другая – ионами O^{2-} (см.рис. 9.9).

Как исключение, возможны решетки Бравэ, образованные атомами разного сорта, если атомы статистически заменяют друг друга. Такие атомы можно считать идентичными.

Число ионов (атомов) в элементарной ячейке является важной характеристикой кристаллов.

Существуют правила, позволяющие определить число катионов и анионов, входящих на элементарную ячейку. Они следующие:

1. Ион, находящийся в объеме элементарной ячейки, входит в нее с коэффициентом, равным 1.
2. Ион, находящийся на грани и принадлежащий одновременно двум ячейкам, входит в каждую из них с коэффициентом $1/2$.
3. Ион на ребре принадлежит одновременно четырем ячейкам и в каждую из них входит с коэффициентом $1/4$.
4. Ион, занимающий угол элементарной ячейки, относится одновременно к восьми смежным ячейкам и принадлежит каждой из них с коэффициентом $1/8$.

Типы структур. Рассмотрим наиболее важные типы структур.

Структура каменной соли. Такая структура характерна для галогенидов щелочных металлов, AgCl , AgBr , MgO , CaO , FeO , NiO и некоторых других соединений. Как уже отмечалось выше, она представляет собой две пронизывающие друг друга кубические гранецентрированные решетки. В узлах одной из них размещаются ка-

тионы, а в узлах другой – анионы. Координационные числа катиона и аниона равны шести (см. раздел 9.1). Схема решетки $\text{NaCl}_{(к)}$ показана на рис. 9.21, а.

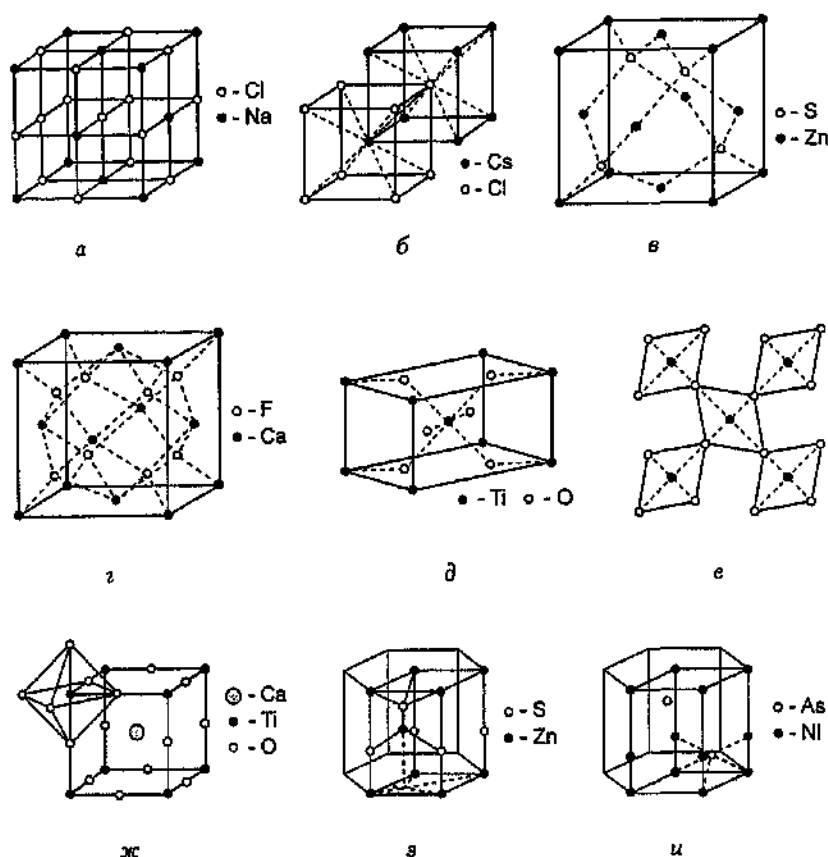


Рис.9.21. Типы структур: а – каменной соли (NaCl); б – хлорида цезия (изобразжена координация ионов Cs^+ и Cl^-); в – сфалерита (ZnS); г – флюорита (CaF_2); д – рутила (TiO_2); е – рутила в проекции на плоскость xy в представлении об ассоциации октаэдров; ж – перовскита (CaTiO_3); з – вюрцита (ZnS); и – арсенида никеля (NiAs).

Вычислим число ионов Na^+ и Cl^- , приходящихся на одну элементарную ячейку, с учетом их позиций и долей вклада (цифры в скобках).

Позиция иона	Число ионов Na^+	Число ионов Cl^-
Объем ($\times 1$)	0	$1 \cdot 1 = 1$
Грань ($\times 1/2$)	$1 \cdot 6 \cdot 1/2 = 3$	0
Ребро ($\times 1/4$)	0	$1 \cdot 12 \cdot 1/4 = 3$
Угол ($\times 1/8$)	$1 \cdot 8 \cdot 1/8 = 1$	0
Всего:	4	4

Структура хлорида цезия представлена солями CsCl , CsBr , CsI , TlCl , TlBr , TlI , NH_4Cl , NH_4Br и некоторыми другими. Все эти соли образованы крупными катионами. Элементарная ячейка структуры CsCl показана на рис. 9.21, б. Прежде всего нужно

признать, что элементарная ячейка не является объемноцентрированной, поскольку в центре и в углах куба расположены ионы разного сорта. Элементарная ячейка CsCl представляет собой примитивный куб. Структуру $\text{CsCl}_{(\text{к})}$ можно воспроизвести путем взаимного пронизывания двух примитивных кубических решеток, одна из которых состоит только из ионов Cs^+ , а другая – только из ионов Cl^- . Координационные числа катиона и аниона в структуре равны восьми.

Руководствуясь вышеприведенными правилами, можно вычислить число ионов Cs^+ и Cl^- , приходящихся на один примитивный куб, получен 1 ион Cs^+ и 1 ион Cl^- . На элементарную ячейку приходится одна формульная единица CsCl.

Структура сфалерита (цинковой обманки) весьма распространена. Ее образуют ZnS (модификация β -ZnS), ZnSe, ZnTe, SiC (модификация β -SiC), CdS (модификация β -CdS), CdSe, CdTe, BeS, CuF, CuCl, HgS, GaAs, InAs, InSb и ряд других соединений. Химическая связь в этих соединениях менее ионная, чем в тех, которые кристаллизуются в структуре каменной соли. Если ионные сульфиды, селениды и теллуриды щелочно-земельных металлов имеют структуру каменной соли, то более ковалентным халькогенидам Ba, Zn, Cd и Hg (MS) свойственны структуры типа сфалерита. Ковалентные связи обладают направленностью, что проявляется, например, в структуре алмаза. Структуру сфалерита можно получить из структуры алмаза, заменив одну половину атомов углерода атомами цинка, а другую половину – атомами серы. Схемы структуры β -ZnS (сфалерит) приведена на рис. 9.21, в.

Структура сфалерита основана на кубической гранецентрированной анионной решетке. Каждый атом Zn в структуре сфалерита окружен по тетраэдру четырьмя атомами S, но каждый атом S также окружен по тетраэдру атомами Zn. Структуру β -ZnS можно представить в виде плотноупакованных слоев анионов серы, тетраэдрические пустоты между которыми занимают ионы цинка. Вычисления показывают, что на элементарную ячейку приходится четыре иона Zn^{2+} и четыре иона S^{2-} , т.е. четыре формульные единицы ZnS.

Напоминаем, что к веществам с алмазоподобной структурой относятся некоторые полупроводники, например GaAs, InSb (соединения типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$) (см. раздел 8.5).

Структуры флюорита и антифлюорита. Структуры типа *флюорита* характерны для CaF_2 , SrF_2 , CdF_2 , HgF_2 , CeO_2 , ThO_2 и некоторых других соединений. Химическая связь в них не является чисто ионной. Значительную роль играет ковалентная составляющая связей.

Структура флюорита основана на кубической гранецентрированной катионной решетке (см. рис. 9.21, г). Если структуру представить, исходя из плотнейшей упаковки катионов, то позиции анионов будут соответствовать тетраэдрическим пустотам между катионами. Поскольку количество тетраэдрических пустот $2N$, где N – число сфер (в данном случае – катионов) в плотнейшей упаковке, то вполне объяснимо соотношение 1 атом Ca^{2+} : 2 атома F^- . В структуре флюорита координационное число катиона – восемь (кубическая геометрия), а аниона – четыре (тетраэдрическая геометрия).

Далее легко перейти к структуре антифлюорита. Достаточно поменять местами в решетке катионы и анионы. В этой структуре кристаллизуются, например, K_2O , халькогениды лития, натрия и калия. Кубическую гранецентрированную решетку в структуре антифлюорита формируют анионы, а катионы занимают тетра-

эдрические позиции между анионами. Соответственно изменяются координационные числа катиона и аниона.

Исходя из общей формулы AB_2 , которая соответствует соединениям со структурами флюорита и антифлюорита, приходим к выводу, что на одну элементарную ячейку приходится 4 атома А и 8 атомов В, т.е. 4 формульных единиц AB_2 .

Структура рутила также представлена соединениями с общей формулой AB_2 . Примерами соединений со структурой рутила могут быть TiO_2 , $\beta-MnO_2$, SnO_2 , PbO_2 , MoO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2 . Образует ли соединение со стехиометрией AB_2 структуру типа флюорита или рутила, в значительной мере определяется значением отношения радиусов: $r_K/r_A > 0,732$ – структуры первого типа, r_K/r_A от 0,414 до 0,732 – структуры второго типа.

Элементарная ячейка структуры рутила – тетрагональная объемноцентрированная в отношении атомов Ti (см. рис. 9.21, д). Атомы Ti расположены в углах и в центре элементарной ячейки. Они имеют октаэдрическое окружение кислородными атомами. Их координационное число равно шести. Атомы О находятся в центрах треугольников, образованных атомами Ti. У атома О координационное число равно трем. На элементарную ячейку рутила приходится две формульные единицы TiO_2 .

Структуру рутила удобно рассматривать в представлениях об ассоциации октаэдров TiO_6 (см. раздел 9.1). Все октаэдры TiO_6 сочленены друг с другом вершинами и ребрами. Соединяясь ребрами, они формируют колонки (цепочки). В свою очередь, между колонками образуются связи через вершины октаэдров, что приводит к формированию трехмерной каркасной структуры. Если сделать сечение, перпендикулярное направлению хода колонок, то получим картину чередующихся октаэдров, заселенных катионами и свободных от катионов (см. рис. 9.21, е).

Структура перовскита, прототипом которой является минерал состава $CaTiO_3$, характерна для большого числа соединений типа ABX_3 , где $A = Ca^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} ; $B = Ti^{4+}$, Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} ; $X = O^{2-}$. Более того, возможны различные сочетания ионов, имеющих разные заряды, при условии соблюдения баланса зарядов. Например, известны структуры типа перовскита, включающие в себя ионы $(K^+ \cdot La^{3+})_{0,5}TiO_3$, $(Ba^{2+})_{0,5}(Mg^{2+} \cdot W^{6+})_{0,5}O_3$, $(K^+ \cdot Ba^{2+} \cdot La^{3+})_{0,33}(Nb^{5+} \cdot Ti^{4+} \cdot Al^{3+})_{0,33}O_3$, $K_2Fe(CN)_6$, $KMgF_3$ и многие другие. Ионы, заключенные в круглые скобки, статистически занимают одинаковые позиции в решетке Бравэ и рассматриваются как идентичные.

Элементарную ячейку структуры перовскита представляют как кубическую (см. рис. 9.21, ж). В углах куба размещаются ионы типа В, в центре ребер – ионы типа Х, в центре куба – ионы типа А. В структуре перовскита ионы типа Х не создают плотнейшей упаковки. Но ионы типа В и Х вместе образуют плотнейшую кубическую упаковку, слои которой параллельны плоскости, пересекающей координатные оси на расстояниях a , b и c (линейные параметры) от точки начала координат. Координационное число ионов типа А – 12, ионов типа В – 6 (октаэдр), ионов типа Х – 2 (линейная координация, если в качестве ближайших соседей принять ионы типа В, расположенные на том же ребре). На элементарную ячейку структуры перовскита приходится одна формульная единица ABX_3 .

Структуру перовскита можно представить иначе как ассоциацию октаэдров TiO_6 , один из которых показан на рис. 9.21, ж. Октаэдры типа BO_6 расположены по углам примитивной кубической ячейки и связаны между собой вершинами (общие

атомы O). Позиции в центрах кубов заняты ионами типа А. Структура устойчива даже в отсутствии ионов типа А, что реализуется, например, в соединении ReO_3 .

Структуры вюрцита и арсенида никеля основываются на плотнейшей гексагональной упаковке анионов, но различаются расположением катионов. Примерами структур типа вюрцита являются ZnS , ZnO , CdS , BeO , MnS , AgI , а структур типа арсенида никеля — NiAs , NiS , NiSb , NiTe , CoS , CoSe , FeS , FeSe , MnAs и другие соединения.

Элементарная ячейка *вюрцита* может быть представлена в форме гексагональной призмы. Но принято выбирать меньшую ячейку, в основании которой лежит ромб с углом 60° (см. рис. 9.21, з). Такая ячейка становится примитивной. Она характеризуется параметрами $a = b$ и $a \neq c$.

В структурном типе вюрцита оба сорта атомов образуют плотнейшую гексагональную упаковку и две образованные ими решетки оказываются вставленными со сдвигом одна в другую. Атомы одного сорта тетраэдрически окружены четырьмя атомами другого сорта.

В структуре *арсенида никеля* (NiAs) атомы As образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а все октаэдрические пустоты в ней заняты атомами Ni, которые образуют примитивную гексагональную решетку (см. рис. 9.21, и). Координатное число атомов As также равно 6. Однако координация атомов As в структуре несколько необычная: они размещаются в центрах тригональных призм из атомов Ni. Поэтому атомы As и Ni в структуре не взаимозаменяемы.

Пример 9.8. Вычислим число ионов, входящих в гексагональную элементарную ячейку вюрцита (ZnS).

Решение. Для того чтобы вычислить число атомов Zn^{2+} и S^{2-} , входящих в гексагональную элементарную ячейку, необходимы правила, отличающиеся от тех, которые изложены выше. Их можно определить, исходя из проекции структуры на плоскости xy (см. схему). Как видно, каждый атом, занимающий угол элементарной ячейки, одновременно принадлежит шести элементарным ячейкам: три расположены ниже его уровня, а три — выше ($\times \frac{1}{6}$). Атом, расположенный на вертикальном ребре (ориентированном вдоль оси z), одновременно принадлежит трем элементарным ячейкам ($\times \frac{1}{3}$), а атом в центре основания — двум элементарным ячейкам ($\times \frac{1}{2}$).

Если атом находится в объеме ячейки с ромбом в основании, изображенной на рис. 9.21, з, то в полном объеме гексагональной призмы таких атомов будет три ($\times 1 \times 3$), а если атом размещается на оси (внутри) гексагональной призмы, то его учитывают с коэффициентом, равным единице ($\times 1$).

Руководствуясь этими правилами, вычислим число ионов Zn^{2+} и S^{2-} , приходящихся на элементарную ячейку (гексагональную призму).

Позиция иона	Число ионов Zn^{2+}	Число ионов S^{2-}
Объем ячейки с ромбом в основании ($\times 1 \times 3$)	$1 \times 1 \times 3 = 3$	$1 \times 1 \times 3 = 3$
Ось гексагональной призмы ($\times 1$)	0	$1 \times 1 = 1$
Основание ($\times \frac{1}{2}$)	$2 \times \frac{1}{2} = 1$	0
Ребро ($\times \frac{1}{3}$)	0	$6 \times \frac{1}{3} = 2$
Угол ($\times \frac{1}{6}$)	$12 \times \frac{1}{6} = 2$	0
Всего:	6	6

Ответ: элементарная ячейка в форме гексагональной призмы содержит 6 формульных единиц ZnS .

Примечание: аналогичные вычисления для арсенида никеля приводят к 6 формульным единицам NiAs , приходящимся на элементарную ячейку в форме гексагональной призмы.

9.3. Фазовые равновесия и фазовые переходы

Понятия – *система, фаза, компонент, фазовые переходы, равновесие* неоднократно рассматривались в предыдущих разделах (см. разделы 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 3.10, 5.1). Но обсуждение фазовых равновесий и фазовых переходов побуждает нас уточнить некоторые из этих понятий.

Фаза. Ее можно определить как часть системы с однородным химическим составом и термодинамическими свойствами, что проявляется в однородности физических свойств. Фаза может состоять из многих частиц. Например, капли воды в воздухе обладают одинаковым составом и свойствами и составляют одну фазу, хотя понятие однородности строго применимо только к отдельной капле. Если система гомогенна, то она однофазна. Поверхности раздела между фазами появляются только в гетерогенных системах.

Фаза может состоять из одного или нескольких веществ. Водный раствор или сплав разных металлов – гомогенные (однофазные) системы. Однако коллоидные растворы (см. раздел 9.5) уже нельзя рассматривать как однофазные, в них проявляются по крайней мере две объемные фазы и разделяющие их поверхности.

Фазу нельзя отождествлять с индивидуальным веществом. Одно и то же вещество может существовать в виде различных фаз, например полиморфных модификаций. Так, $\text{ZnS}_{(c)}$ имеет *полиморфные модификации* сфалерита и вюрцита (см. раздел 9.2). Разными фазами являются *аллотропные формы* элемента, например углерода (алмаз и графит). Кстати, разница между понятиями «полиморфные модификации» и «аллотропные формы» состоит в том, что первое из них подразумевает способность твердых веществ (и жидких кристаллов) существовать в двух или больше формах с различной кристаллической структурой и свойствами. Понятие «аллотропия» относится только к простым веществам (элементам). Аллотропные формы могут различаться структурой (алмаз и графит) или составом (O_2 и O_3).

Пример 9.9. Система включает в себя смесь из тонкоизмельченного льда и воды, а также воздух, насыщенный парами воды. Определим, какие фазы и сколько их содержится в этой системе.

Решение. В смеси льда и воды содержатся две фазы. Химические и термодинамические свойства мелких кусочков льда остаются одинаковыми во всех частях равновесной системы. То же самое можно сказать о жидкой воде. Пары воды представляют собой газ и вместе с воздухом образуют единую фазу. Таким образом, в данной системе три фазы – лед, вода и смесь паров воды и воздуха.

Состояние фазового равновесия. Предположим, что в изолированной гетерогенной системе все фазы также изолированы друг от друга. Уберем перегородки между фазами. Начнется перенос массы и энергии через поверхности, разделяющие фазы. В конечном итоге наступит состояние динамического равновесия, при котором перенос энергии и массы между двумя любыми фазами в обоих направлениях становится одинаковым, а макроскопические свойства каждой из фаз не изменяются (см. раздел

5.1). Исходя из сказанного, *фазовое равновесие* – это сосуществование термодинамически равновесных фаз, образующих гетерогенную систему (см. раздел 5.1).

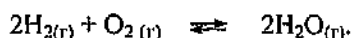
Применительно к фазовым равновесиям понятие «компонент» приобретает более строгий смысл.

Компонентом системы называют составляющую часть системы, представляющую собой химически однородное вещество, способное к существованию в изолированном состоянии в течение длительного времени. Например, водный раствор NaCl включает два компонента – NaCl и H₂O. Ионы Na⁺ и Cl⁻ не должны рассматриваться в качестве компонентов, т.к. они не могут существовать в виде отдельных веществ. К тому же они связаны соотношением, вытекающим из требования электронейтральности раствора, и поэтому выступают как единый компонент.

Для анализа фазовых равновесий имеет значение определение *числа компонентов системы (k)*. В качестве компонента принимают не любое присутствующее вещество, а только то, содержание которого не зависит от содержания других составных частей системы. Если между веществами, представляющими составные части системы, нет химического взаимодействия, то число компонентов совпадает с числом составных частей. За счет химической реакции составные части системы оказываются связанными химическим уравнением, и поэтому число компонентов как независимых веществ становится на единицу меньше числа реагирующих составных частей.

Приведем некоторые примеры. Проанализируем растворимость H₂ и O₂ в воде. Все три вещества представляют собой составные части системы. При условии, что между ними нет химического взаимодействия, все они могут быть приняты в качестве компонентов. Такая система является трехкомпонентной (*k* = 3).

Другой вариант. Происходит химическая реакция



В состоянии химического равновесия между парциальными давлениями всех трех газов существует зависимость, выражаемая одним уравнением:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / (P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}).$$

Задавая значения парциальных давлений двух любых газов, получаем значение парциального давления третьего газа. Эта зависимость позволяет сократить число компонентов до двух. Они полностью характеризуют состав системы. Система становится двухкомпонентной (*k* = 2). Приняв *k* = 2, мы абстрагируемся от конкретных веществ, т.е. не отдаем предпочтение каким-либо двум из них.

Еще один вариант. В системе в начальный момент времени содержится только H₂O_(г). Далее происходит термическое разложение воды:



Для условий равновесия справедливо выражение константы равновесия

$$K_p = (P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}) / P_{\text{H}_2\text{O}}^2.$$

Поскольку парциальные давления трех газов связаны уравнением, число компонентов можно понизить с трех на единицу. Но в этой системе появляется дополнительное соотношение между *P_{H₂}* и *P_{O₂}*, которое выражается как 2л моль H_{2(г)} на 1л моль O_{2(г)}.

Поэтому веществам H_{2(г)} и O_{2(г)} соответствует один компонент. Отсюда число компонентов в системе 3 – 1 – 1 = 1. Следовательно, система однокомпонентная (*k* = 1).

Обобщая, можно сказать, что число компонентов системы, в которой протекают химические реакции, определяют следующим путем: из числа веществ (составных частей) вычитают число уравнений, характеризующих реакции, и далее число дополнительных соотношений между веществами, если они выполняются сверх основных уравнений реакций.

Иными словами, *число компонентов равно минимальному числу веществ (составных частей), необходимых для полного описания всех фаз системы.*

Пример 9.10. При повышении температуры происходит разложение $\text{HI}_{(г)}$:



Определим число компонентов в системе.

Решение. Для условий равновесия реакции справедлива константа равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2}.$$

Следовательно, парциальные давления газов связаны уравнением. Кроме того, между величинами P_{H_2} и P_{I_2} существует дополнительное соотношение согласно уравнению реакции. Это утверждение справедливо, если до разложения HI в системе отсутствовали $\text{H}_2 + \text{I}_2$.

Отсюда, число компонентов системы

$$k = 3 - 1 - 1 = 1.$$

Ответ: данная системы — однокомпонентная.

Правило фаз Гиббса описывает равновесие между фазами в химических системах. В общем виде оно выражает зависимость

$$f + v = k + n, \quad (9.4)$$

где f — число фаз, v — число степеней свободы; k — число независимых компонентов; n — число параметров, определяющих равновесие.

Применим правило фаз Гиббса для анализа химических равновесий. Примем во внимание, что в качестве компонента принимают составную часть системы — химически индивидуальное вещество. Если составные части системы не вступают в химические реакции друг с другом, то число компонентов такой системы равно числу ее составных частей (индивидуальных веществ). Например, система, образованная льдом, жидкой водой и водяным паром, состоит из одного компонента (воды). Другой пример — система, включающая в себя соль (твердые кристаллы), насыщенный раствор соли, водяной пар. Такая система содержит два компонента.

В системах, в которых происходит химическое взаимодействие между составными частями, число независимых компонентов равно числу составных частей, уменьшенному на число независимых химических реакций между ними. Так, система, включающая в себя $\text{CO}_{(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ и продукты их взаимодействия $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{H}_{2(г)}$, содержит три независимых компонента: 4 *составные части* — 1 *независимая реакция* ($\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$). Очевидно, такой вывод справедлив для условий, когда указанное взаимодействие реально происходит и достигается равновесие.

Следует отметить также особенность выбора числа независимых компонентов в системах, включающих в себя растворы солей в воде. Например, в растворе KBr в воде, казалось бы, три компонента: K^+ , Br^- , H_2O . Но требование электронейтральности

раствора приводит к необходимости рассматривать ионы соли как один компонент КВг. Следовательно, обсуждаемая система является двухкомпонентной (КВг и H_2O).

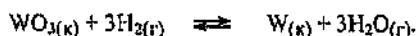
Равновесие в системах определяется рядом переменных: температура, давление, электрические, магнитные и гравитационные поля. Но обычно состояние химических систем изменяется лишь при изменении температуры T и давления P . Поэтому можно ограничиться $n = 2$, тогда правило фаз Гиббса принимает вид

$$\nu = k - \varphi + 2. \quad (9.5)$$

С помощью его можно определить **число степеней свободы**, или **вариантность**, системы ν . Величина ν соответствует числу независимых переменных, определяющих состояние системы, которые могут быть изменены произвольно без нарушения вида и числа фаз в системе.

Величина ν не имеет отрицательных значений, т.е. $\nu \geq 0$. В зависимости от величины ν системы могут быть **инвариантные** (безвариантные) ($\nu = 0$), **моновариантные** ($\nu = 1$), **дивариантные** ($\nu = 2$), **поливариантные** ($\nu \geq 3$). Так, в дивариантной системе можно одновременно изменять T и P (в определенных пределах) без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Пример 9.11. При получении вольфрама используют реакцию восстановления



Применим правило фаз для анализа равновесия в этой системе.

Решение. Определим число фаз (φ) и число компонентов (k) в системе. Число фаз $\varphi = 3$ ($\text{WO}_3(\text{к})$, $\text{W}(\text{к})$ и смесь газов – $\text{H}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$). Число компонентов $k = 3$, т.к. число составных частей равно четырём, но они связаны одним уравнением, т.е. $k = 4 - 1 = 3$.

Применим правило фаз:

$$\nu = k - \varphi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2.$$

Число степеней свободы $\nu = 2$, система дивариантна. Следовательно, можно произвольно изменять (в некоторых пределах) T и P и это не приведет к изменению фазового состава системы.

Выражение константы равновесия для данной реакции имеет вид

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^3}{P_{\text{H}_2}^3}.$$

Задавая значения T (влияет на величину K_P) и P (определяет общее давление газов), однозначно устанавливаем состав газовой фазы в соответствии с уравнением $K_P = P_{\text{H}_2\text{O}}^3 / P_{\text{H}_2}^3$. Содержание в системе твердых веществ – $\text{WO}_3(\text{к})$ и $\text{W}(\text{к})$ – не влияет на состав газовой фазы.

Фазовые переходы. При нарушении условий фазового равновесия происходит переход вещества из одной фазы в другую, называемый фазовым переходом или фазовым превращением. Обычно эти понятия считают эквивалентными (взаимозаменяемыми). Но в более узком смысле слова под фазовым превращением понимают изменение структуры в условиях постоянства состава вещества. Фазовый переход – более широкое понятие, обозначающее изменение структуры и сопровождающееся изменением химического состава. Возможно и дальнейшее усложнение этих понятий. Чтобы упростить проблему, достаточно представить фазовые переходы как отклик системы на изменение условий окружающей среды, обычно температуры и давления.

Фазовые переходы принято подразделять на переходы первого и второго рода. **Фазовые переходы первого рода** сопровождаются скачкообразным изменением таких термодинамических характеристик вещества, как плотность или объем, концентрация компонентов, а также выделением или поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{перехода}}$), которая называется *скрытой теплотой фазового перехода*. Температура при этом остается неизменной, несмотря на отвод или подвод теплоты. Примерами фазовых переходов первого рода являются испарение, конденсация, плавление, кристаллизация, переходы из одной кристаллической модификации в другую.

При **фазовых переходах второго рода** теплота не поглощается и не выделяется, плотность изменяется непрерывно. Изменение кристаллической структуры невелико. Скачки фиксируются для таких физических величин, как теплоемкость, коэффициент термического расширения, коэффициент изотермической сжимаемости. К фазовым переходам второго рода относятся, например, переходы *парамагнетик – ферромагнетик*, *диэлектрик – сегнетоэлектрик*, возникновение *сверхпроводимости* в отсутствии магнитного поля и некоторые другие.

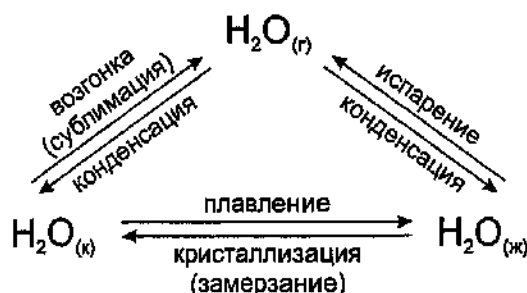
В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением фазовых переходов первого рода и для их обозначения будем использовать сокращенный термин «фазовые переходы».

Применим правило фаз Гиббса для анализа фазового равновесия в однокомпонентных системах.

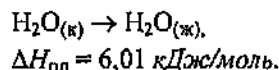
Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Фазовые диаграммы. Вопросы о числе фаз, которые могут находиться в равновесии, а также числе независимых переменных (P , T), изменение которых не приводит к нарушению фазового состава системы, решаются с помощью правила фаз Гиббса.

Однокомпонентные системы удобно рассмотреть на примере воды.

Она существует в виде трех фаз: $\text{H}_2\text{O}_{(к)}$ (лед), $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ (жидкая вода) и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ (пар). Возможные фазовые переходы между ними показаны на приведенной рядом схеме.



Нагревание льда возможно до температуры 0°C . Дальнейшее повышение температуры прекращается, и происходит фазовый переход – **плавление** льда.

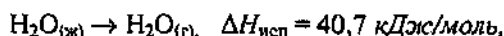


Теплота, необходимая для плавления твердого вещества, называется **теплотой (энтальпией) плавления**. Она имеет положительный знак, т.к. теплота вводится в систему и расходуется на разрыв химических связей, обеспечивавших меньшую подвижность частиц твердого тела по сравнению с частицами жидкости. Фазовый переход происходит при постоянной температуре. Температура, при которой кристаллическое твердое вещество переходит в жидкость или в расплав, называется **температурой плавления** $T_{\text{пл}}$. После завершения фазового перехода температура в системе опять может изменяться.

Обратный фазовый переход – **кристаллизация жидкости**. Он характеризуется **теплотой (энтальпией) кристаллизации** $\Delta H_{\text{кр}} = -\Delta H_{\text{пл}}$. В равновесных условиях температуры плавления и кристаллизации равны, т.е. $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$. Но для жидкости возможно состояние переохлаждения, когда ее температура становится ниже $T_{\text{пл}}$. Такое

состояние является неустойчивым, и как только в жидкости возникают зародыши кристаллов, она быстро кристаллизуется.

Следующий фазовый переход – *испарение жидкости*.



где $\Delta H_{\text{исп}}$ – *теплота, или энтальпия, испарения*. Обратный фазовый переход – *конденсация пара*, который характеризуется *теплотой (энтальпией) конденсации*; $\Delta H_{\text{конд}} = -\Delta H_{\text{исп}}$. Мы знаем (см. раздел 1.2), что каждой жидкости свойственны *температуры кипения* ($T_{\text{кип}}$) и *конденсации* ($T_{\text{конд}}$); $T_{\text{кип}} = T_{\text{конд}}$. Однако наши представления о *давлении пара воды* (см. раздел 4.3) требуют некоторого расширения.

Вода частично испаряется при любой температуре. Лед также испаряется, но этот фазовый переход (возгонка, или сублимация) мы рассмотрим несколько позднее. Если воду поместить в закрытый сосуд, то часть молекул, отрываясь от поверхности жидкости, будет накапливаться в сосуде в виде пара. Одновременно возникнет и будет усиливаться конденсация паров воды. В конечном итоге скорости процессов испарения и конденсации станут равными друг другу и наступит состояние динамического равновесия. Давление пара в условиях равновесия называется *давлением пара жидкости*. Способность жидкостей испаряться иначе оценивают как их *летучесть*. Например, вода обладает меньшей летучестью, чем диэтиловый эфир.

Повышение температуры приводит к росту давления пара жидкостей $P_{\text{пар}}$. Зависимость давления пара от температуры выражается *уравнением Клаузиуса–Клапейрона*:

$$\ln P_{\text{пар}} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C, \quad (9.6a)$$

где R – универсальная газовая постоянная; C – постоянная, характеризующая данную жидкость.

Поскольку испарение воды, как и других жидкостей, может происходить при разных температурах, не следует забывать о зависимости величины $\Delta H_{\text{исп}}$ от температуры. Но для небольших температурных интервалов $\Delta H_{\text{исп}}$ принимают как постоянную величину.

Пример 9.12. Определим, во сколько раз повысится давление пара воды при повышении температуры от 25 до 90 °C.

Решение. Введем обозначения. Первое состояние системы: 25 °C, или 298 K, – T_1 и $P_{\text{пар}(1)}$. Второе состояние системы: 90 °C, или 363 K, – T_2 и $P_{\text{пар}(2)}$. Тогда уравнение (9.6a) для заданных температур принимает вид

$$\ln P_{\text{пар}(1)} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right) = C \quad \text{и} \quad \ln P_{\text{пар}(2)} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) = C.$$

Для одной и той же жидкости величина C постоянна, что позволяет записать

$$\ln P_{\text{пар}(2)} - \ln P_{\text{пар}(1)} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

или

$$\ln \left(\frac{P_{\text{пар}(2)}}{P_{\text{пар}(1)}} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (9.6b)$$

Подставим в полученное уравнение значения $\Delta H_{\text{исп}}$, R , T_2 и T_1 и проведем вычисления.

$$\lg \left(\frac{P_{\text{пар}(1)}}{P_{\text{пар}(2)}} \right) = - \frac{40,7 \text{ кДж/моль} \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кДж}}}{2,3 \cdot 8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}} \left(\frac{1}{363 \text{ К}} - \frac{1}{298 \text{ К}} \right) = 1,30.$$

$$\frac{P_{\text{пар}(1)}}{P_{\text{пар}(2)}} = 10^{1,30} = 20,0.$$

$P_{\text{пар}(2)}$

Ответ: при повышении температуры от 25 до 90 °С давление пара воды возрастает в 20 раз.

Когда давление пара жидкости становится равным внешнему давлению, то начинается *кипение жидкости*. Уместно отметить, что принято различать *точку кипения* и *температуру кипения*. Точкой кипения воды называют температуру, при которой давление ее пара становится равным 101 325 Па. В этих условиях вода кипит при 100,00 °С. Температуру кипения воды определяют при любом внешнем давлении, которое может быть отличным от стандартного.

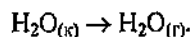
Кипение жидкости отличается от ее испарения тем, что пузырьки пара образуются в объеме жидкости. При достижении $T_{\text{кип}}$ давление пара внутри пузырьков оказывается достаточным, чтобы преодолеть действие поверхностного натяжения, выражающего тенденцию к сокращению поверхности раздела фаз *жидкость – пар* (см. раздел 9.1).

Если увеличивать внешнее давление, то соответственно будет происходить повышение температуры кипения воды. Но эта зависимость выполняется не беспрерывно. При давлении 218 атм ($2,213 \cdot 10^4$ кПа) достигается критическая температура воды $T_k = 374$ °С. Наступает состояние, при котором поверхностное натяжение жидкости становится равным нулю и исчезает граница раздела фаз *жидкость – газ (пар)* (см. раздел 9.1).

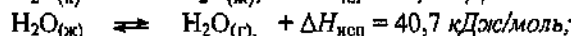
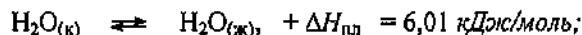
Обратный фазовый переход – *конденсация паров воды* – в равновесных условиях начинается и происходит при постоянной температуре, $T_{\text{конд}} = T_{\text{кип}}$. Но он может протекать и в неравновесных условиях, когда $T_{\text{конд}} < T_{\text{кип}}$. В газовой фазе может образовываться пересыщенный пар. Это – неустойчивое состояние. Если в пересыщенном паре появляются зародыши, способствующие образованию жидкой фазы, то происходит его быстрая конденсация.

Зародыши для образования капелек воды в пересыщенном паре могут быть частичками пыли. Если через пространство, занятое пересыщенным паром, пролетают заряженные элементарные частицы, то на их пути выделяются капли сконденсированной воды, что делает видимыми «следы» (треки) частиц. На этом принципе работают специальные приборы, предназначенные для обнаружения и идентификации заряженных элементарных частиц (*камеры Вильсона*).

Возвратимся к фазе льда. Возможен непосредственный фазовый переход $\text{H}_2\text{O}_{(к)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, т.е. *возгонка*, или *сублимация*, твердого вещества.



Для вычисления величины теплоты (энтальпии) сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ можно просуммировать уравнения и соответствующие им значения ΔH :



Давление пара льда возрастает с повышением температуры, но даже при 0 °С его значение остается низким, равным 611 Па. Процесс сублимации льда имеет большое значение в природе и технике.

Влажное белье, вывешенное зимой на улице, высыхает за счет фазового перехода $\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}$. При «сублимационной сушке» замороженных пищевых продуктов (мясопродукты, картофель и другие) они обезвоживаются, но сохраняют внутреннюю структуру и пищевые качества. Откачка паров воды ускоряет процесс сушки. Перед употреблением продукты, приготовленные «сублимационной сушкой», увлажняют, и они в значительной мере восстанавливают первоначальные свойства.

По аналогичной технологии готовят порошок растворимого кофе.

Фазовая диаграмма позволяет представить в графической форме фазовое равновесие в системе как функцию температуры и давления. Она базируется на приложении правила фаз.

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем рассмотрим на примере воды.

На рис. 9.22 приведена фазовая диаграмма для воды (в произвольном масштабе). На диаграмме выделяются три большие области, или *фазовых поля*, обозначенные «твердое» (лед), «жидкость» (жидкая вода) и «газ» (пар). Каждому фазовому полю соответствует одна фаза ($\phi = 1$). Применяя правило фаз, получаем $\nu = k - \phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$. Следовательно, любая *фигуративная точка* на фазовом поле обладает двумя степенями свободы: можно произвольно изменять T и P , и соответствующая фаза при этом сохраняется. В этих условиях система дивариантна.

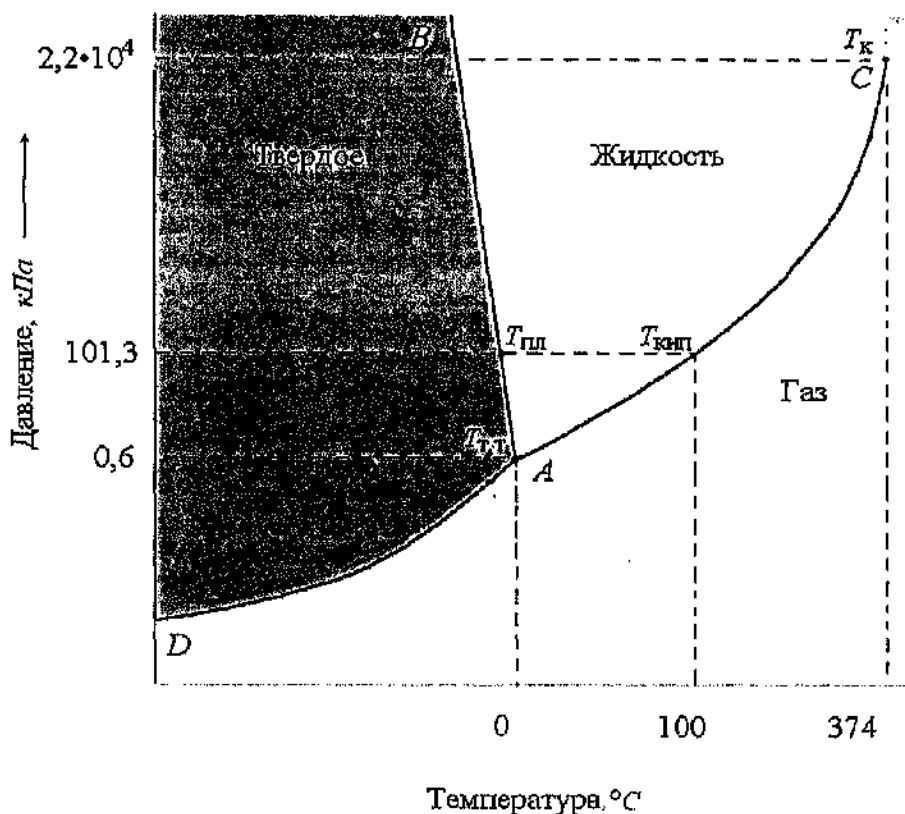


Рис.9.22. Фазовая диаграмма для воды
(масштаб диаграммы произвольный)

Фазовые поля на диаграмме ограничены линиями (AB, AD и AC). Каждая из них характеризует равновесие двух фаз: лед – жидкая вода (AB), лед – пар (AD), жидкая вода – пар (AC). Согласно правилу фаз $\nu = k - \phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$. Система моновариантна. Достаточно одной переменной, T или P , чтобы полностью описать состояние системы, отражаемое фигуративной точкой на линии. Характер наклона кривых DA и AC показывает, что давление пара в равновесии со льдом или жидкой водой возрастает по мере повышения температуры. Эта тенденция сохраняется у других веществ.

Необычным представляется наклон линии AB в сторону более низких температур. Объясняется это тем, что плотность воды выше, чем льда, и при увеличении давления фазовое равновесие лед $\rightleftharpoons$ вода смещается в сторону воды, занимающей меньший объем. Несмотря на то, что лед и вода – конденсированные фазы, при повышении давления они, подобно газам, стремятся занять меньший объем. Так, если при $T = 0^\circ\text{C}$ сосуществуют вода и лед, то при повышении давления и сохранении температуры в системе останется только вода. Нужна более низкая температура, чтобы вернуться к равновесию двух фаз лед – вода.

Эффект плавления льда под действием давления помогает скольжению коньков по льду. Поверхность льда непосредственно под лезвиями коньков оплавляется и смачивает их водой, что улучшает скольжение. Сразу после снятия давления вода вновь замерзает, восстанавливая фазу льда.

Пример 9.13. Вычислим температуру плавления льда $T_{\text{пл}(2)}$ при давлении 100 атм.

Решение. Для вычисления величины $T_{\text{пл}(2)}$ можно использовать зависимость, которую мы принимаем без вывода:

$$T_{\text{пл}(2)} = T_{\text{пл}(1)} \cdot e^X, \quad (9.7)$$

$$X = \{(P_{(2)} - P_{(1)}) \cdot \Delta V_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}\},$$

где $\Delta V_{\text{пл}}$ – изменение мольного объема при плавлении, $\Delta V_{\text{пл}}$ (лед) = $-1,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ (справочные данные); $T_{\text{пл}(1)}$ – температура плавления льда при $P_{(1)} = 1,00 \text{ атм}$.

Вычислим величину X .

$$X = \{(P_{(2)} - P_{(1)}) \cdot \Delta V_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}\} =$$

$$= \frac{(100 \text{ атм} - 1 \text{ атм}) \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Н} / \text{м}^2 \cdot (-1,7 \text{ см}^3 / \text{моль}) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / 1 \text{ см}^3}{6,01 \text{ кДж} / \text{моль} \cdot 10^3 \text{ Дж} / 1 \text{ кДж} \cdot 1 \text{ Н} \cdot \text{м} / 1 \text{ Дж}} = -0,0028.$$

$$T_{\text{пл}(2)} = T_{\text{пл}(1)} \cdot e^X = 273,15 \text{ К} \cdot e^{-0,0028} = 272,39 \text{ К} = -0,24^\circ\text{C}.$$

Ответ: при давлении 100 атм лед плавится при температуре $-0,24^\circ\text{C}$.

Комментарий: при расчетах использовали соотношения физических величин: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н}/\text{м}^2$, $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$.

Продолжим анализ фазовой диаграммы (см. рис. 9.22). При повышении температуры возрастает давление пара воды и линия AC достигает точки кипения $T_{\text{кип}}$, при которой давление пара воды становится равным 101 325 Па. Линия AC заканчивается в точке C, которая соответствует критической температуре воды $T_{\text{к}}$. При этой температуре исчезает граница раздела между жидкой фазой и паром, и даже при повышении давления она не восстанавливается.

На фазовой диаграмме есть еще замечательная точка A, где пересекаются линии, каждая из которых выражает равновесие двух фаз. Точка A называется тройной точкой. При температуре тройной точки $T_{\text{т}}$ и соответствующем ей давлении ($P = 611 \text{ Па}$) в равновесии находятся все три фазы. В этих условиях система не имеет степеней свободы, т.к. $\nu = k - \phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. Система инвариантна.

Иначе говоря, температура тройной точки $T_{т.т.}$ соответствует температуре плавления $T_{пл}$ при давлении $P = 611 \text{ Па}$ ($\approx 0,6 \text{ кПа}$). Но в обычных условиях внешнее давление колеблется около значения, равного 1 атм ($101,3 \text{ кПа}$). Как уже отмечалось, при повышении давления температура плавления $T_{пл}$ смещается (на $0,0100^\circ$) в сторону более низких значений, что и следует из фазовой диаграммы (см. рис. 9.22).

Значение $T_{пл}$ чистого льда при атмосферном давлении принято в качестве нулевой точки для шкалы Цельсия, т.е. $T_{пл(лед)} = 0^\circ \text{C}$. Температура кипения чистой воды при давлении, равном $1,00 \text{ атм}$, была принята в качестве второй точки, $T_{кип} = 100^\circ \text{C}$. Отсюда определили размер градуса Цельсия. Таким же был принят размер Кельвина, но за начало отсчета по этой шкале был выбран абсолютный нуль термодинамической температуры.

Если принять во внимание разницу между $T_{пл}$ и $T_{т.т.}$ в $0,0100^\circ \text{C}$, то следует признать, что $T_{т.т.} = 0,0100^\circ \text{C}$. На фазовой диаграмме (см. рис. 9.22) это значение округлено до 0°C . По уточненной шкале температур Кельвина значению $T_{т.т.} = 0,0100^\circ \text{C}$ соответствует $T_{т.т.} = 273,16 \text{ К}$.

Пример 9.14. Допустим, что состояние однокомпонентной системы, включающей в себя воду, соответствует тройной точке. Определим фазовый состав системы, если без изменения температуры давление понижено до $0,001 \text{ атм}$.

Решение. Давление $P = 0,001 \text{ атм} \approx 101,3 \text{ Па}$. Фигуративная точка, характеризующаяся $P = 101,3 \text{ Па}$ и $T = 0,010^\circ \text{C}$, находится в фазовом поле – газ (пар). В равновесном состоянии других фаз нет.

На фазовой диаграмме воды указано фазовое поле льда. Имеется в виду лед I, который устойчив при атмосферном давлении. При высоких давлениях известны другие полиморфные модификации льда: лед II ... лед VII. Последняя из них существует при давлениях выше 2000 атм . Диаграмма усложняется за счет того, что каждой полиморфной модификации отвечает свое фазовое поле и между полями появляются дополнительные линии.

Сверхкритическая вода $\text{H}_2\text{O}_{(ск)}$ образуется при нагревании воды до T_k ($T = 374^\circ \text{C}$, $P = 22\,104 \text{ кПа}$). Она превращается из полярной жидкости в практически неполярную среду. В то же время кислотность воды увеличивается, причем сильнее, чем можно было ожидать исходя только из температурной зависимости. Скорость диффузии в ней возрастает. Сверхкритическая вода приобретает способность смешиваться с органическими растворителями и газами.

Появление необычной среды открывает возможности для создания новых технологий. За счет роста кислотности воды становятся более эффективными ионные процессы, чем радикальные. Высокая температура и особые свойства $\text{H}_2\text{O}_{(ск)}$ повышают эффективность реакций диспропорционирования циклогексана, кислотно-каталитического дегидрирования пропана, связывания алкенов. Становится возможным полное окисление в $\text{H}_2\text{O}_{(ск)}$ токсичных органических отходов («печь без выхлопа»). Зависимость растворимости веществ от плотности среды легла в основу новой технологии порошков и микрочастиц, предусматривающей быстрое расширение сверхкритического раствора, например при его распылении через форсунку. Растворенное вещество при этом выделяется в виде частиц порошка.

Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Для изображения более сложного состава двухкомпонентных систем (по сравнению с однокомпонентными) используются трехмерные диаграммы в координатах состав – температура – давление. Но если принять постоянной одну из переменных, например давление, то можно ограничиться зависимостями состав – температура. Для систем, включающих в себя конденсированные фазы, давлением их пара можно просто пренебречь. Правило фаз Гиббса принимает вид

$$\nu = k - \varphi + 1. \quad (9.8)$$

Области на таких диаграммах отражают существование не только отдельных фаз, но и различных их комбинаций. Таким путем удается рассмотреть равновесия между твердыми и жидкими фазами, например расплавами (*диаграммы плавкости*) или растворами (*диаграммы растворимости*).

Рассмотрим диаграммы плавкости для двухкомпонентных систем. Известно несколько типов диаграмм такого рода. Ограничимся рассмотрением двух из них: *первый тип* – компоненты А и В неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии, но не образуют твердого раствора и химических соединений; *второй тип* – компоненты А и В неограниченно взаимно растворимы как в жидком, так и в твердом состояниях и не образуют химических соединений. Схемы диаграмм плавкости первого и второго типов приведены на рис. 9.23.

Диаграмма плавкости первого типа подразделяется на области I, II, III и IV (см. рис. 9.23, а). Первая из них соответствует жидкости (расплаву), характеризующейся неограниченной взаимной растворимостью компонентов А и В. Согласно правилу фаз $\nu = k - \varphi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$, и, следовательно, можно изменять в известных пределах температуру и состав жидкого состояния (расплава), не изменяя числа фаз системы ($\varphi = 1$). Линии $T_A E$ и $E T_B$ отражают равновесие *расплав – твердое* (кристаллы компонентов А или В), их называют также *линиями ликвидуса*. Точки T_A и T_B – температуры плавления чистых компонентов. Фигуративным точкам на кривой, заданной температурой (при $\nu = 1$), соответствуют составы расплавов, равновесных с кристаллами компонента А. Линия $E T_B$ показывает то же самое, но в равновесии с компонентом В. Точке Е соответствует температура T_E и состав, равновесный одновременно с кристаллами веществ А и В ($\varphi = 3$, $\nu = 0$). Такая температура называется *эвтектической*. Этот термин распространяется на название расплава (*эвтектический расплав*) и температуры (*эвтектическая температура*, T_E), которые соответствуют эвтектической точке. При кристаллизации эвтектического расплава, происходящей при постоянной температуре, из него выпадает смесь кристаллов А и В, ее называют *твердой эвтектикой*. Эта смесь является двухфазной.

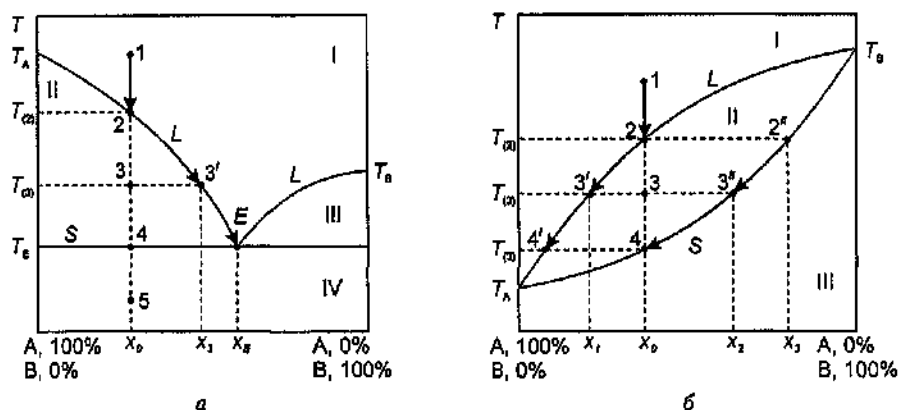


Рис. 9.23. Схемы диаграмм плавкости первого (а) и второго (б) типов (римские цифры – фазовые поля, арабские цифры – фигуративные точки, L – линия ликвидуса, S – линия солидуса)

Прямая линия S называется *линией солидуса*. Она показывает состав системы, состоящей из расплава (состав соответствует точке E) и двух твердых фаз (кристаллы A и B). Между линиями ликвидуса и солидуса располагаются области II и III. Область II – *расплав + кристаллы A*, область III – *расплав + кристаллы B*. Ниже линии солидуса расплав отсутствует.

Выберем точку 1 в области I (расплав). Она задает состав расплава (состав x_0). Охлаждение расплава до точки 2 не приводит к изменению его состава ($\varphi = 1, \nu = 2$). При дальнейшем охлаждении расплава из него выделяются кристаллы компонента A . Система становится моновариантной ($\varphi = 2, \nu = 1$), и состав расплава будет изменяться по кривой $T_A E$. Например, при охлаждении системы до точки 3 (температура T_3) состав расплава задается точкой 3' на кривой $T_A E$ (состав x_3). Если при охлаждении системы достигнута точка 4, то состав оставшегося расплава будет соответствовать точке E (состав x_E). Он кристаллизуется с выделением твердой эвтектики, которая представляет собой тонкую смесь кристаллов A и B . В равновесии оказываются три фазы: *расплав + кристаллы A + кристаллы B*. Система становится инвариантной ($\varphi = 3, \nu = 0$). Такие условия сохраняются вплоть до полной кристаллизации расплава. При дальнейшем охлаждении системы, например до точки 5, в ней остаются только кристаллы компонентов A и B ($\varphi = 2, \nu = 1$), и в условиях постоянства состава (состав x_0) температура может изменяться произвольно.

Примерами двухкомпонентных систем, диаграммы плавкости которых относятся к первому типу, являются LiCl-KCl , MgO-CaO , Bi-Cd , Pb-As .

Диаграмма плавкости второго типа (двухкомпонентных систем) отличается от предыдущей тем, что компоненты A и B неограниченно взаимно растворимы как в жидком, так и в твердом состояниях и не образуют между собой химических соединений. Схема диаграммы плавкости показана на рис. 9.23, б. Область I (выше линии ликвидуса) соответствует жидким растворам, область II (между линиями ликвидуса и солидуса) – жидким и твердым растворам, которые находятся в равновесии друг с другом, а область III (ниже линии солидуса) – твердым растворам компонентов A и B .

Рассмотрим охлаждение расплава, обозначенного фигуративной точкой 1. Его состав x_0 . Охладим систему до температуры T_2 . В точке 2 из расплава начинают выделяться кристаллы, представляющие собой твердый раствор компонентов A и B , состав которого задается точкой 2' (состав x_2). Число фаз в системе увеличивается, $\varphi = 2$, а число степеней свободы уменьшается, $\nu = 1$. Температура остается единственной переменной, и каждой температуре соответствует расплав и твердый раствор определенных составов. Так, точке 3 соответствует расплав, заданный точкой 3' (состав x_1) и твердый раствор, заданный точкой 3'' (состав x_3). Для фигуративной точки 3 справедливо уравнение

$$\frac{m_{(ж)}}{m_{(к)}} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1} \text{ при } m_0 = m_{(ж)} + m_{(к)}, \quad (9.9)$$

где m_0 – масса исходного расплава; $m_{(ж)}$ – масса расплава; $m_{(к)}$ – масса твердого раствора.

В точке 4 происходит полная кристаллизация расплава. В конечном итоге образуется твердый раствор состава x_0 .

Диаграммы состояния второго типа характерны для систем FeO-MnO , Cu-Ni , Fe-Ni , Ag-Au .

Пример 9.15. Кристаллизуется расплав Cd-Sn состава (%): 70 Cd и 30 Sn, где Cd = A и Sn = B (см. рис. 9.23,а). Определим соотношение и состав фаз в системе, отвечающей фигуративной точке на диаграмме, которой соответствует расплав состава (%): 50 Cd и 50 Sn. Состав эвтектики (%): 38 Cd и 62 Sn.

Решение. Допустим, что расплаву заданного состава соответствует на диаграмме точка 1. Если масса сплава — m , то содержание компонентов в нём: $m \cdot 0,70 \text{ Cd}_{(ж)}$ и $m \cdot 0,30 \text{ Sn}_{(ж)}$. При охлаждении системы от точки 1 до точки 2 состав расплава не изменяется, но при его дальнейшем охлаждении до точки 3 из жидкой фазы частично кристаллизуется компонент A (Cd). При этом компонент B (Sn) полностью остается в расплаве ($m \cdot 0,30$). Точка 3 соответствует точке 3' на линии $T_A - E$ (линия ликвидуса), которая задана по условиям задачи составом расплава (%): 50 $\text{Cd}_{(ж)}$ и 50 $\text{Sn}_{(ж)}$ (точка x_3). Поскольку масса Sn в расплаве равна $m \cdot 0,30$, то в соответствии с составом расплава масса Cd также равна $m \cdot 0,30$. Следовательно, при переходе от точки 2 к точке 3 масса выделившегося $\text{Cd}_{(к)}$ составляет $m(0,70 - 0,30) = m \cdot 0,40$.

Таким образом, заданным условиям отвечает равновесный состав системы: $m \cdot 0,40 \text{Cd}_{(к)}$ (твёрдая фаза) и $m \cdot 0,30 \text{Cd}_{(ж)}$ + $m \cdot 0,30 \text{Sn}_{(ж)}$ (расплав).

9.4 Растворы. Коллигативные свойства растворов

Окружающая нас среда представлена не чистыми веществами, а их смесями. Гомогенные смеси переменного состава являются растворами. При изучении предыдущих глав курса химии мы обсуждали растворы неоднократно. Накопленный теоретический материал позволяет нам проанализировать природу и свойства растворов более подробно. Прежде всего обобщим некоторые термины, связанные с понятием «растворы».

Общие представления о растворах. В растворах принято различать такие их компоненты, как *растворитель* и *растворенное вещество*. Растворителем обычно называют компонент раствора, концентрация которого выше концентраций остальных компонентов. Растворы — однофазные системы.

В качестве растворителя могут выступать не только жидкости, но и газы, а также твёрдые вещества. Газы или пары могут смешиваться друг с другом в любых пропорциях, образуя гомогенные *газовые смеси*. Очевидно, речь идет о газах, которые не вступают при смешивании в химические взаимодействия. Примером является воздух, представляющий гомогенную смесь ряда газов (см. раздел 4.3).

Твёрдые растворы — это фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов размещаются в общей кристаллической решетке. Любое кристаллическое твёрдое тело способно растворять в той или иной степени другие вещества. Сплавы — наиболее важные примеры твёрдых растворов. Они образуются на основе твёрдых растворов замещения или внедрения (см. раздел 9.1).

Жидкие растворы образуются на основе жидкостей, выступающих в качестве растворителей. А растворяться в них могут газы, жидкости или твёрдые вещества. Типичным растворителем является вода (см. раздел 3.4). Другие жидкие растворители можно отнести к неводным. Число неводных растворителей практически неограничено. Большую группу составляют органические вещества, такие как одноатомные и многоатомные спирты, амиды (диметилформамид и др.), эфиры, кетоны, монокарбоновые кислоты и многие другие. Особую группу растворителей составляют расплавы металлов и электролитов (ионных солей).

Относительное содержание компонента раствора характеризуется его *концентрацией* (см. раздел 3.5). Кристаллическое вещество растворяется в жидком растворителе до тех пор, пока не наступает состояние динамического равновесия, при котором скорости растворения кристаллов и их обратного выделения из раствора становятся равными. Состояние динамического равновесия реализуется в насыщенных растворах. *Концентрация вещества в насыщенном растворе называется его растворимостью в данном растворителе*. Если концентрация вещества в растворе ниже его растворимости, то такой раствор является *ненасыщенным*. Возможно существование *пересыщенных* растворов, в которых концентрация растворенного вещества выше его растворимости.

Приготовление пересыщенного раствора рассмотрим на конкретном примере. Растворимость тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в воде возрастает с повышением температуры: при 20°C она равна $70,1 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}$, а при 100°C – $245 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}$. Если приготовить насыщенный раствор при 100°C , а затем его осторожно охладить до 20°C , то удастся избежать кристаллизации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и раствор становится пересыщенным.

Пересыщенные растворы являются *метастабильными*, т.е. термодинамически неустойчивыми. Кристаллизация растворенного вещества из них может начаться самопроизвольно. Но если в пересыщенный раствор внести кристаллики соли, то они сыграют роль зародышей новой фазы и моментально произойдет процесс кристаллизации. Все это можно наблюдать в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Различают *растворы неэлектролитов и электролитов* (см. раздел 3.4). Первые из них характеризуются отсутствием электролитической диссоциации молекул растворенных компонентов. Неэлектролиты в растворенном состоянии сохраняют молекулярную форму. Растворы электролитов характеризуются электролитической диссоциацией растворенного вещества с образованием ионов.

Растворы электролитов различаются степенью диссоциации растворенного вещества. *Степень диссоциации* электролита α – это отношение числа молей продиссоциировавшего вещества в условиях равновесия к общему числу молей данного вещества перед диссоциацией. Степень диссоциации зависит от природы (ионного характера) вещества и силы связи между образующими его ионами, а также от относительной диэлектрической проницаемости среды. Если точечные заряды q_1 и q_2 , например катион и анион, находятся в какой-либо среде, отличной от вакуума, то сила их электростатического взаимодействия F выражается следующим уравнением (*закон Кулона*):

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}, \quad (9.10)$$

где ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды (безразмерная величина); ϵ_0 – электрическая постоянная (вакуумная проницаемость), $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$; r – расстояние между зарядами, м.

Значения ϵ_r для некоторых растворителей приведены в табл.9.2.

Вода имеет высокое значение относительной диэлектрической проницаемости, $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 82$. Это означает, что она уменьшает силу притяжения между катионами и анионами в 82 раза по сравнению с вакуумом. Воду относят к *полярным растворителям*. В отличие от нее бензол и гексан – *неполярные растворители*.

Т а б л и ц а 9.2. Значения относительной диэлектрической проницаемости растворителей ϵ_r

Растворитель	Формула	ϵ_r^*
Циановодородная кислота	HCN	106,8
Серная кислота	H_2SO_4	101
Вода	H_2O	82
Диметилсульфоксид	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	47
Диметилформамид	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCHO}$	38
Аммиак (при $\approx 50^\circ\text{C}$)	NH_3	23
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	24,3
Ацетон	CH_3COCH_3	20,7
Метиленхлорид	CH_2Cl_2	9
Уксусная кислота	CH_3COOH	6,2
Диэтиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	4,3
Диметиловый эфир этиленгликоля	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	3,5
Четыреххлористый углерод	CCl_4	2,3
Бензол	C_6H_6	2,3
Гексан	C_6H_{12}	1,9

* *Примечание:* значения ϵ_r определены при 25°C или при температуре, указанной в скобках после названия растворителя.

Пример 9.16. Вычислим энергию взаимодействия пар ионов Na-Cl и Na-I в этиловом спирте и сделаем прогноз растворимости соответствующих солей.

Решение. Для вычисления энергии взаимодействия между ионами можно использовать уравнение (9.10), но его необходимо вначале проинтегрировать: $E = - \int_r^\infty F \cdot dr$ (от $r = r$ до $r = \infty$, когда ионы перестают взаимодействовать друг с другом). В итоге интегрирования получаем уравнение

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r}, \quad (9.11)$$

предназначенное для вычисления энергии. Обратим внимание на преобразование единиц физических величин: $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Джс}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ и мера заряда $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. Для этилового спирта $\epsilon_r = 24,3$ (см. табл.9.2). Расстояния между зарядами примем равными суммам радиусов ионов соответствующих пар ионов: $r_{\text{Na}^+} = 0,192 \text{ нм}$ и $r_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ нм}$; $r_{\text{Na}^+} = 0,192 \text{ нм}$ и $r_{\text{I}^-} = 0,216 \text{ нм}$.

Подставим соответствующие величины в уравнение (9.11) и проведем вычисления.

$$\begin{aligned} E_{\text{Na-Cl}} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r} = \\ &= \frac{1}{4 \cdot 3,14 \cdot 24,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Джс}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}} \times \frac{(1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2 \cdot [1 \cdot (-1)]}{0,373 \text{ нм} \cdot 1 \text{ м} / 10^9 \text{ нм}} = -2,57 \cdot 10^{-20} \text{ Джс}. \end{aligned}$$

Переходя к 1 моль пар ионов Na^+-Cl^- , получаем $E_{\text{Na-Cl}} = -2,57 \cdot 10^{-20} \text{ Джс} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = -15,5 \cdot 10^3 \text{ Джс/моль}$, или $-15,5 \text{ кДжс}$. Отрицательный знак величины $E_{\text{Na-Cl}}$ указывает на взаимное притяжение ионов.

Аналогичное вычисление для пар ионов Na^+-I^- приводит к величине $E_{\text{Na-I}} = -14,2 \text{ кДжс}$.

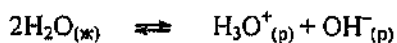
Вывод: энергия взаимодействия пар ионов Na-I ниже, чем пар ионов Na-Cl . Этиловый спирт имеет более низкое значение ϵ_r (24,3) по сравнению с водой (82), но частичная диссоциация в нем

сильных электролитов происходит, и поскольку $E_{\text{Na-I}} < E_{\text{Na-Cl}}$, то можно ожидать более высокие значения степени диссоциации в растворах NaI.

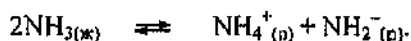
Часто вещества, которые более полно диссоциируют в полярных растворителях, лучше в них растворяются. К тому же растворимость обычно возрастает, если увеличивается разность радиусов катиона и аниона. Растворимость интересующих нас галогенидов натрия в этиловом спирте (25 °C) имеет следующие значения: NaCl – 0,065 г/100 г растворителя, NaI – 43,3 г/100 г растворителя.

Продолжая рассматривать разные растворители, следует выделить среди них *протонные* и *апротонные*. Протонные растворители H_2O , HCN, H_2SO_4 , HF, HCl, CH_3COOH , CH_3OH содержат протоны, способные к ионизации. Даже NH_3 , обычно выступающий в качестве основания, способен отдавать протоны сильным основаниям. Протонные растворители склонны к самоионизации.

Примеры:



или



Самоионизация воды более подробно рассмотрена в разделе 3.12. Вода как протонный растворитель участвует в протоно-транспортных реакциях, на которых базируется протонная теория кислот и оснований по Бренстеду – Лоури (см. раздел 3.7).

К апротонным растворителям относятся неполярные или очень слабо полярные недиссоциирующие жидкости, например CCl_4 . Этот растворитель с очень низкой полярностью и малым значением относительной диэлектрической постоянной. Поэтому он плохо растворяет электролиты. В то же время четыреххлористый углерод значительно лучше растворяет неполярные вещества. Диметилсульфоксид и диметилформамид являются апротонными растворителями, но они достаточно сильно сольватируют ионы.

Расплавы солей – это тоже апротонные растворители, но они испытывают самоионизацию. Их применяют при получении металлов электролизом. Так, при электролизе расплава NaCl получают металлический натрий (см. раздел 10.7). Для понижения температуры плавления солей нередко используют их смеси. Так, для чистого NaCl $T_{\text{пл}} = 801$ °C, но за счет добавки CaCl_2 (≈ 42 мол. %) температура плавления смешанного расплава понижается до 580 °C.

Жидкие растворы. По ряду характеристик они приближаются к твердым телам. Плотности их близки к плотностям твердых тел, сжимаемость мала. Но жидкости отличаются от твердых тел своей текучестью. Их частицы могут не только колебаться, но и вращаться и перемещаться относительно друг друга.

Изучение структуры жидких растворов – трудная задача. Однако уже многое известно о ближайшем и дальнем окружении их частиц, природе и энергии межчастичных взаимодействий. Особое внимание исследователи уделяют изучению водных растворов и воды, которая весьма отличается по структуре и свойствам от других растворителей.

Большинство исследователей сходятся во мнении, что вода представляет собой среду со статистически упорядоченной трехмерной сеткой водородных связей, объединяющих угловые молекулы H_2O (см. раздел 8.6). За счет возможности образования четырех водородных связей каждой молекулой воды в водной фазе появляются фрагменты структуры, характеризующиеся тетраэдрическим расположением молекул H_2O

относительно друг друга, которые постоянно образуются и исчезают. Возникающие в структуре воды пустоты могут занимать как сами молекулы H_2O , так и ионы, атомы или молекулы растворенных веществ.

Для изучения растворов электролитов особое значение имеют представления о *координации в области ближайшей и дальней гидратации ионов*. Катионы и анионы влияют на структуру воды в своем окружении. Ближайшее окружение в воде ионов типа M^+ (с благородногазовой электронной конфигурацией) характеризуется преимущественно координационными числами 4, 6 и 8. Но обычные в нашем представлении тетраэдры, октаэдры и кубы в водных растворах оказываются деформированными. Для анионов более характерны координационные числа, равные 7–9. Было обнаружено, например, что четыре молекулы растворителя окружают анион по тетраэдру, образуя с ним водородные связи, а остальные молекулы растворителя располагаются на гранях тетраэдра, будучи связанными водородными связями с молекулами воды, образующими тетраэдр. Следующая область координации (дальняя) вокруг катионов и анионов включает в себя до 30 молекул растворителя.

Термодинамика растворов. Термодинамика – важная теоретическая основа для объяснения ряда эмпирических зависимостей, обусловленных растворимостью веществ.

В химической термодинамике широко используется уравнение (5.12) (см. раздел 5.8):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

где ΔG° – энергия Гиббса; ΔH° – изменение энтальпии; ΔS° – изменение энтропии; T – температура, K .

Самопроизвольные процессы в закрытых системах при постоянных T и P могут протекать только в направлении убывания энергии Гиббса. На изменение энергии Гиббса (ΔG) влияет как «энтальпийный фактор» (ΔH), так и «энтропийный фактор» ($T\Delta S$). Влияние последнего возрастает по мере роста температуры T . При низких температурах, например при комнатной, роль энтропийного фактора уменьшается, и в ряде случаев им можно пренебречь на фоне значительного изменения энтальпии ΔH . Такое допущение нередко вполне оправдано при качественной оценке направления химических реакций, протекающих при низких температурах.

Но в связи с рассмотрением природы растворов пришло время обратить внимание на системы, в которых роль изменения энтропии приходится учитывать уже при низких температурах. Более того, энтропия может быть единственным критерием, определяющим направление процесса. Известно (см. раздел 5.1), что в изолированных системах самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии. Некоторые реальные системы могут приближаться по свойствам к изолированным системам. (Например: замкнутый сосуд, в котором происходит смешение идеальных газов).

Смесь газов – газовый раствор. Если два газа при давлении P и температуре T находятся вначале в разных частях сосуда, а затем смешиваются, то через некоторое время смесь становится однородной. Поскольку оба газа идеальные, то они ведут себя при смешении как независимые друг от друга. Взаимодействие между частицами газов не происходит, и процесс можно описать, используя только изменение энтропии. При постоянных P и T изменение ΔS связано с изменением объема каждого газа. Соответственно, примем, что

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (9.12)$$

где V_1 — объем газа до смешения; V_2 — объем газа после смешения; n — число молей газа, R — универсальная газовая постоянная.

При смешении газов А и В изменение энтропии для каждого из них выразится соотношением

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_2}{V_A} \quad \text{и} \quad \Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_2}{V_B}.$$

Общее изменение энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_2}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_2}{V_B} = \\ &= R \ln \left(\frac{V_2}{V_A} \right)^{n_A} + R \ln \left(\frac{V_2}{V_B} \right)^{n_B} = R \ln \left[\left(\frac{V_2}{V_A} \right)^{n_A} \cdot \left(\frac{V_2}{V_B} \right)^{n_B} \right]. \end{aligned}$$

Уравнение идеального газа (4.10) (см. раздел 4.2) можно записать в форме $V = n \frac{RT}{P}$, которая показывает взаимосвязь между V и n . При постоянных P и T и условии, что $V_A + V_B = V_2$, молярные доли газов x_A и x_B можно выразить через объемы или число молей газов следующим образом:

$$x_A = \frac{V_A}{V_2} = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad x_B = \frac{V_B}{V_2} = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (9.13)$$

Подставим эти выражения в уравнение для ΔS и получим

$$\Delta S = R \ln \left[\left(\frac{1}{x_A} \right)^{x_A(n_A+n_B)} \left(\frac{1}{x_B} \right)^{x_B(n_A+n_B)} \right] = R(n_A + n_B) \ln \left[\left(\frac{1}{x_A} \right)^{x_A} \left(\frac{1}{x_B} \right)^{x_B} \right]$$

или

$$\Delta S = -R(n_A + n_B)[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]. \quad (9.14)$$

Поскольку x_A и x_B меньше единицы, то их логарифмы имеют отрицательные значения. Следовательно, для процесса смешения идеальных газов при постоянных P и T выполняется соотношение $\Delta S > 0$. Такой процесс при заданных условиях (систему можно считать близкой изолированной) является самопроизвольным.

Жидкие растворы в некоторых случаях удается рассматривать с тех же позиций, которые были приняты для смесей идеальных газов. Такую группу составляют растворы неполярных веществ в неполярных растворителях. Взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, а также межмолекулярные силы в самом растворителе оказываются слабыми. Конечно, даже слабые силы взаимодействия приводят к отклонению свойств растворов от идеальных, но энтропийный фактор является преобладающим, и процесс растворения в рассматриваемых системах опи-

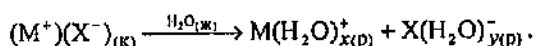
сывают только изменением энтропии. По аналогии с выражениями (9.13) и при $n_A + n_B = 1$ моль уравнение для процесса растворения неполярных веществ в неполярных жидкостях можно записать в следующей форме:

$$\Delta S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B). \quad (9.15)$$

Как и в случае смешения идеальных газов, растворение неполярного вещества В в неполярном растворителе А сопровождается ростом энтропии ($\Delta S > 0$).

Процесс растворения веществ в воде имеет более сложный характер (см. раздел 3.4). Молекулы воды сильно полярны ($\mu = 1,94$) и образуют гидраты с ионами или молекулами растворенных веществ. Кроме того, молекулы воды склонны к формированию водородных связей как между собой, так и с молекулами некоторых растворенных веществ. Вода как среда характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r = 82$) и существенно ослабляет связи между ионами.

Рассмотрим в общем виде процесс растворения ионного соединения (электролита) в воде.

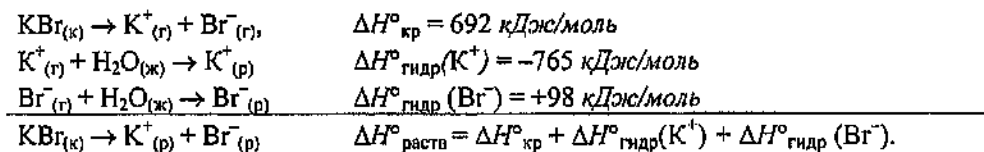


Процесс включает, по крайней мере, три стадии: 1) разрушение кристаллической решетки; 2) разрыв межмолекулярных связей в растворителе; 3) гидратация ионов. Изменение энтальпии в процессе растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ можно представить суммой энтальпий отдельных стадий:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3. \quad (9.16)$$

Очевидно, $\Delta H_1 > 0$, $\Delta H_2 > 0$ и $\Delta H_3 < 0$. Знак энтальпии (теплоты) растворения определяется соотношением абсолютных значений $\Delta H_1 + \Delta H_2$ и ΔH_3 . Если $(\Delta H_1 + \Delta H_2) > |\Delta H_3|$, то процесс растворения эндотермический, а если $(\Delta H_1 + \Delta H_2) < |\Delta H_3|$, то он экзотермический.

Пусть $KBr_{(к)}$ растворяется в воде. Для вычисления величины $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$ применим цикл Борна – Габера. Ранее была вычислена энергия решетки $\Delta H_{\text{кр}}(KBr)^\circ = 692 \text{ кДж/моль}$ (см. раздел 8.2). Чтобы использовать величину $\Delta H_{\text{кр}}(KBr)^\circ$ в данном расчете, процесс растворения $KBr_{(к)}$ разобьем на следующие стадии:



Значения $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ(K^+)$ и $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ(Br^-)$ вычислены с использованием значений ΔH_f° , согласно приложению 10.

Анализируя полученное выражение $\Delta H_{\text{раств}}^\circ$, приходим к выводу, что $\Delta H_{\text{кр}}^\circ$ соответствует ΔH_1 в уравнении (9.16), а величины $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ(K^+)$ и $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ(Br^-)$ обе вместе – сумме $\Delta H_2 + \Delta H_3$.

Проведем вычисление величины $\Delta H^\circ_{\text{раств}}(\text{KBr})$:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{раств}}(\text{KBr}) &= \Delta H^\circ_{\text{кр}} + \Delta H^\circ_{\text{гидр}}(\text{K}^+) + \Delta H^\circ_{\text{гидр}}(\text{Br}^-) = \\ &= 692 \text{ кДж/моль} - 765 \text{ кДж/моль} + 98 \text{ кДж/моль} = 25 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

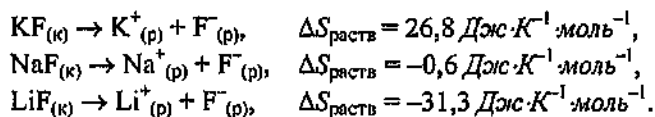
Судя по результатам расчета, $\Delta H^\circ_{\text{раств}}(\text{KBr})$ – величина небольшая и положительная по знаку. Растворение $\text{KBr}_{(\text{к})}$ оказалось процессом эндотермическим. Как и для любого самопроизвольного процесса при постоянных P и T , необходимо, чтобы $\Delta G < 0$. При $\Delta H > 0$ процесс возможен только за счет роста энтропии, $\Delta S > 0$, и в уравнении $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ должно выполняться соотношение абсолютных величин $|T\Delta S| > |\Delta H|$. Расчеты показывают, что для процесса растворения $\text{KBr}_{(\text{к})} \rightarrow \text{K}^+_{(\text{р})} + \text{Br}^-_{(\text{р})}$ $\Delta S_{\text{раств}} = 89 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

В соответствии с уравнением (9.16) можно записать

$$\Delta S_{\text{раств}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3. \quad (9.17)$$

Энтропия характеризует неупорядоченность системы (см. раздел 5.8) и возрастает при переходе системы от более упорядоченного к менее упорядоченному состоянию. Разрушение кристаллической решетки и разрыв межмолекулярных связей в растворителе (молекулы растворителя становятся более свободными) делают систему менее упорядоченной, т.е. $\Delta S_1 > 0$ и $\Delta S_2 > 0$. В общем случае можно допустить, что и $\Delta S_3 > 0$, если представить, что ионы (или молекулы) растворенного вещества случайным образом распределяются в большом объеме растворителя. Но одновременно нужно помнить об отрицательном вкладе в величину ΔS_3 энтальпии процесса фиксации молекул H_2O в гидратных оболочках ионов растворенного вещества, что усложняет оценку знака величины ΔS_3 .

Действительно, для процесса растворения могут быть отрицательные значения $\Delta S_{\text{раств}}$. Рассмотрим растворение фторидов некоторых щелочных металлов.



В последовательности $\text{KF} - \text{NaF} - \text{LiF}$ величина $\Delta S_{\text{раств}}$ становится все менее благоприятной для процесса растворения. Энтальпия растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ для рассматриваемых солей составляет (кДж/моль): $-11,7$ (KF), $-6,6$ (NaF) и $+9,3$ (LiF). В целом вклад энтальпийного и энтропийного факторов приводит к тому, что растворимость солей (г соли/100 г H_2O) понижается следующим образом: KF – 101,6, NaF – 4,4 и LiF – 0,13 (все значения при 25°C). Подтверждается правило, согласно которому растворимость солей понижается по мере сближения размеров катиона и аниона (см. раздел 8.1).

Известно, что ионные соединения не растворяются в неполярных растворителях. Силы связи между ионами в кристаллической решетке значительно превосходят силы возможных взаимодействий между ионами и молекулами растворителя. Молекулы растворителя способны приобретать лишь слабые наведенные диполи, что недостаточно для образования прочных сольватов.

Неполярные вещества очень слабо растворяются даже в таких сильно полярных растворителях, как вода. Взаимодействие между полярными молекулами воды и неполярными молекулами растворимого вещества остается слабым, хотя и могут возникать небольшие по величине наведенные диполи у неполярных молекул. Но это не приводит к растворению из-за достаточно высокой энергии водородных связей между молекулами воды. В уравнении (9.16) величина ΔH_2 (положительный знак) становится большой, а величина ΔH_3 (отрицательный знак) оказывается очень малой. В целом $\Delta H_{\text{раств}} > 0$. Однако энтропия смешения может быть положительной, т.е. $\Delta S_{\text{раств}} > 0$. Но поскольку положительный вклад $\Delta H_{\text{раств}}$ в величину ΔG превышает отрицательный вклад энтропии ($-T\Delta S$), то процесс растворения самопроизвольно не протекает.

Именно этим объясняется, например, тот факт, что нефть и нефтепродукты разливаются по поверхности воды и почти не растворяются в ней.

Разбавленные растворы. Реальные растворы отличаются сложным характером взаимодействия между частицами (атомами, ионами, молекулами), что существенно затрудняет их обсуждение. Поэтому вполне оправдано выделение некоторых групп реальных растворов, которые можно описать на основе упрощенных моделей. Такой подход приводит к двум основным типам идеальных растворов: *бесконечно разбавленным*, которые часто называют просто *разбавленными*, и *совершенным*.

Разбавленный раствор характеризуется тем, что в нем молярная доля растворителя (А) стремится к единице, $x_A \rightarrow 1$, а молярная доля растворенного вещества (В) — к нулю, $x_B \rightarrow 0$. В разбавленном растворе молекулы растворенного вещества рассредоточены в объеме растворителя и находятся далеко друг от друга. Они не взаимодействуют между собой, но сохраняется взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя. При дальнейшем разбавлении такого раствора, т.е. введении в него дополнительного растворителя, энтальпия системы не изменяется, что наблюдается и при смешении идеальных газов. При разбавлении раствора объем системы увеличивается и молекулы растворенного вещества заполняют пространство так, как если бы молекулы одного идеального газа распространились в объеме другого идеального газа. Таким образом, между разбавленными растворами и смесями идеальных газов действительно существует аналогия.

Как уже отмечалось (см. уравнение 9.9), тенденция идеального газа к расширению определяется только увеличением энтропии. Подобное поведение растворенного вещества можно ожидать при распространении молекул в объеме разбавленного раствора. Процесс также обусловлен лишь ростом энтропии. Тепловые эффекты при этом не наблюдаются, поскольку молекулы растворенного вещества ведут себя как независимые друг от друга частицы.

Совершенные растворы. Их свойства также описывают на основе идеализированной модели, хотя такие растворы и включают в себя растворы с высокой концентрацией растворенного вещества. Тем не менее образование совершенных растворов происходит без теплового эффекта ($\Delta H = 0$) и без изменения объема ($\Delta V = 0$), оно обусловлено только ростом энтропии ($\Delta S > 0$), как в случае смешения идеальных газов (см. уравнение 9.15). Но в отличие от идеальных газов, в совершенных растворах происходит взаимодействие между молекулами, только энергия взаимодействия между молекулами одинакова как внутри чистых компонентов, так и в их смесях. Поскольку энергия разрыва связей равна энергии образования любых новых связей, то при образовании совершенного раствора $\Delta H \approx 0$. Кроме того, возможна неизменность

объема при смешении компонентов раствора, т.е. $\Delta V = 0$, если объемы всех молекул будут одинаковы.

Растворы, близкие по свойствам к совершенным, встречаются в действительности. Примерами могут быть смеси близких гомологов в рядах органических соединений, смеси органических соединений, различающихся лишь некоторыми функциональными группами.

Среди реальных растворов могут быть такие, при смешении компонентов которых изменение энтальпии и объема небольшое, а рост энтропии приближенно соответствует уравнению (9.15). Такие растворы (например, смеси жидких веществ $C_6H_6-C_6H_{12}$ или расплавы $FeO-MnO$) можно рассматривать в рамках модели совершенных растворов.

Растворимость газов в жидкостях. Представим себе, что над поверхностью жидкости находится смесь идеальных газов и один из компонентов смеси растворяется в жидкости, образуя идеальный раствор. Скорость растворения газа в жидкости определяется его парциальным давлением. По мере повышения содержания газа, растворенного в жидкости, возрастает скорость его обратного перехода в газовую фазу. В конечном итоге скорости обоих процессов станут равными друг другу. В условиях равновесия зависимость между парциальным давлением растворимого газа P_B и его молярной долей в растворе, x_B , выражается **законом Генри**:

$$P_B = k_T x_B, \quad (9.18)$$

где k_T — постоянная закона Генри, *атм*.

Величина k_T зависит от природы растворяемого газа и растворителя, а также от температуры.

Для практических расчетов более удобным представляется уравнение

$$[B_{(p)}] = k_T \cdot P_B, \quad (9.19)$$

где $[B_{(p)}]$ — концентрация газа В в растворе, *моль/л*; k_T — постоянная, *моль/(л·атм)*; P_B — парциальное давление газа В, *атм*.

Ниже приводим значения k_T , характеризующие растворимость некоторых газов в воде при 25 °C:

Газ	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
$k_T, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$

Пример 9.17 Над поверхностью воды находится воздух при давлении 1 *атм*. Определим растворимость кислорода в воде при температуре 25 °C.

Решение. Концентрация кислорода в сухом воздухе составляет 20,95 %. Отсюда парциальное давление кислорода

$$P_{O_2} = 1 \text{ атм} \cdot 0,2095 = 0,2095 \text{ атм}.$$

Подставим в уравнение (9.19) значения P_{O_2} и k_T и вычислим концентрацию кислорода в воде $[O_{2(p)}]$:

$$[O_{2(p)}] = k_T \cdot P_{O_2} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(л·атм)} \cdot 0,2095 \text{ атм} = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Содержание кислорода в воде обычно выражают в единицах *мг O₂/л*. Согласно результатам расчета

$$[O_{2(p)}] = 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 32 \cdot 10^3 \text{ мг } O_2/\text{моль} = 8,58 \text{ мг/л}.$$

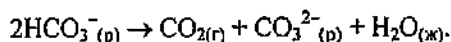
Ответ: при давлении воздуха 1 атм и температуре 25 °С растворимость O_2 в воде составляет 8,58 мг/л.

Закон Генри хорошо выполняется для разбавленных растворов газов, которые не диссоциируют в воде и слабо взаимодействуют с молекулами H_2O . Его применение становится некорректным, например, для растворов $HCl_{(r)}$ в воде, поскольку хлористый водород диссоциирует с образованием гидратированных ионов.

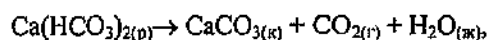
Закон Генри можно использовать для вычисления *давления пара растворенного вещества в закрытой системе*, т.е. решать задачу, обратную той, которую мы рассмотрели.

Влияние температуры на растворимость газов в воде достаточно однозначно: растворимость понижается с повышением температуры. Объясняется это тем, что растворимость газов в жидкостях обычно сопровождается выделением теплоты, т.е. $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ (процесс экзотермический). Согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса (см. раздел 3.10). Следовательно, при нагревании воды из нее должны выделяться растворенные газы.

В воде непосредственно после ее кипячения практически не остается растворенных газов. Например, при кипячении воды из нее удаляется CO_2 , что способствует разложению ионов HCO_3^- согласно уравнению



Гидрокарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$ относят к солям временной жесткости. Он растворим в воде. При кипячении раствора происходит разложение гидрокарбоната кальция:



и образуется осадок $CaCO_{3(к)}$. В промышленных и бытовых условиях этот процесс рассматривают как образование и накопление накипи.

Давление пара растворителя. Рассмотрим, как влияет нелетучий растворенный компонент на давление пара растворителя (P_A). Вновь ограничимся идеальными растворами. Представим себе, что от поверхности жидкости, являющейся чистым растворителем, отрываются молекулы, т.е. идет процесс испарения. Накопление пара над жидкостью порождает процесс конденсации. Если жидкость и ее пар находятся в замкнутом объеме, то наступает состояние равновесия, когда скорости процессов испарения и конденсации становятся равными друг другу. При равновесии устанавливается давление пара растворителя P_A° .

В случае раствора часть площади поверхности жидкости будет занята молекулами растворенного вещества. Доля молекул растворителя на поверхности жидкости сократится, т.к. его молярная доля в растворе будет меньше единицы, $x_A < 1$. Соответственно уменьшится скорость испарения растворителя и в условиях равновесия давление пара снизится до P_A .

Описанная зависимость выражается *законом Рауля*:

$$P_A = P_A^\circ \cdot x_A, \quad (9.20)$$

где P_A – давление пара растворителя над раствором; P_A° – давление пара над чистым растворителем; x_A – молярная доля растворителя в растворе.

Используя уравнение (9.20), можно вычислить давление пара растворителя над раствором, если известна молярная доля растворителя в растворе, или по величине P_A определить концентрацию раствора.

Пример 9.18 Чистая вода при температуре 25 °С имеет давление пара $P_{H_2O}^\circ = 3167 \text{ Па}$. Давление пара воды над раствором мочевины $(NH_2)_2CO$ составляет 2850 Па. Вычислим массовую долю мочевины в растворе.

Решение. Для вычисления используем закон Рауля.

$$x_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^\circ} = \frac{2850 \text{ Па}}{3167 \text{ Па}} = 0,90.$$

Поскольку $x_{H_2O} + x_{(NH_2)_2CO} = 1$, то $x_{(NH_2)_2CO} = 0,10$.

Вычислим массовую долю $(NH_2)_2CO$ в растворе:

$$\begin{aligned} \omega_{(NH_2)_2CO} &= m_{(NH_2)_2CO} / [m_{H_2O} + m_{(NH_2)_2CO}] = \\ &= M_{(NH_2)_2CO} \cdot x_{(NH_2)_2CO} / [M_{H_2O} \cdot x_{H_2O} + M_{(NH_2)_2CO} \cdot x_{(NH_2)_2CO}] = \\ &= 60 \text{ г / моль} \cdot 0,10 / (18 \text{ г / моль} \cdot 0,90 + 60 \text{ г / моль} \cdot 0,10) = 0,27. \end{aligned}$$

Ответ: концентрация $(NH_2)_2CO$ в растворе составляет 27 %.

Коллигативные свойства растворов. Свойства растворов, которые определяются только числом частиц растворенного вещества в единице объема раствора, но не зависят от его природы, называются коллигативными. К ним относятся: понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения, осмотическое давление растворов.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения идеальных растворов нелетучих растворенных веществ рассмотрим, используя рис. 9.24, на котором совмещены фазовые диаграммы чистой воды и водного раствора. Обратим внимание на линию, выражающую фазовое равновесие *вода – пар* для раствора. Она идет ниже соответствующей линии для чистой воды. Понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с давлением пара над чистым растворителем следует из закона Рауля. Как известно, кипение жидкости начинается при той температуре, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению. В обычных условиях это давление является атмосферным ($P = 1 \text{ атм}$). Линия, выражающая равновесие *вода – пар* раствора, выходит на давление, равное 1 атм, при температуре выше 100 °С. Это означает, что температура кипения раствора выше температуры чистого растворителя. Таким образом, **повышение температуры кипения** $\Delta T_{\text{кип}}$ есть разность температур кипения раствора и чистого растворителя.

$$\Delta T_{\text{кип}} = \varepsilon_T C_{\text{м(В)}}, \quad (9.21)$$

где ε_T – эбулиоскопический коэффициент, $K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; $C_{\text{м(В)}}$ – моляльность растворенного вещества В, $\text{моль} / \text{кг} \text{ H}_2\text{O}$.

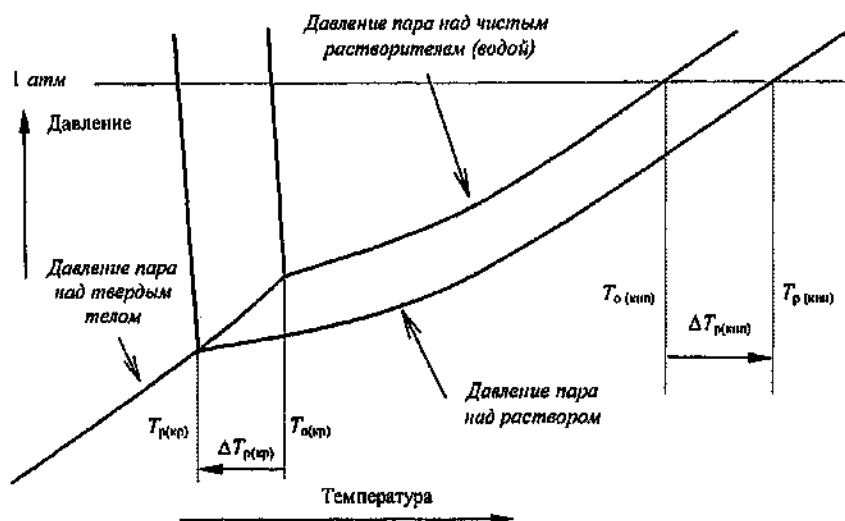


Рис.9.24. Фазовые диаграммы чистой воды и водного раствора (символы с подстрочным индексом р относятся к раствору)

Эбулиоскопический коэффициент ΔT имеет разные значения для разных растворителей, но не зависит от природы растворяемого вещества, если это вещество неэлектролит и не нарушает идеальности раствора. Значения для ΔT некоторых растворителей приведены в табл.9.3.

Таблица 9.3. Значения эбулиоскопического (ΔT) и криоскопического (K_f) коэффициентов растворителей

Растворитель, его формула	$T_{кип}^*, K$	$T_{кр}, K$	$\Delta T, K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K_f, K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$
Вода, H_2O	373,00	0,00	0,51	1,86
Бензол, C_6H_6	353,21	278,46	2,61	5,07
Циклогексан, C_6H_{12}	353,74	279,55	2,79	20,0
Уксусная кислота, CH_3COOH	391,50	289,60	3,08	3,59

* $T_{кип}$ при $P = 1 \text{ атм.}$

При охлаждении раствора достигается температура, при которой начинается кристаллизация растворителя. Эта температура всегда ниже температуры кристаллизации чистого растворителя. Из фазовых диаграмм чистой воды и водных растворов (см. рис. 9.24) следует, что пересечение линии, выражающей зависимость давления пара над раствором от температуры, с линией, отражающей фазовое равновесие $H_2O_{(ж)} - H_2O_{(т)}$, происходит при более низкой температуре, чем в случае чистой воды.

Если пренебречь влиянием давления на температуру кристаллизации, то для разбавленных (идеальных) растворов понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя пропорционально моляльной концентрации раствора.

$$\Delta T_{кр} = K_f \cdot C_m(B), \quad (9.22)$$

где K_T – криоскопический коэффициент, $K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; $C_{m(B)}$ – моляльность растворенного вещества В, $\text{моль} / \text{кг} \text{H}_2\text{O}$.

Для каждого растворителя криоскопический коэффициент имеет свое значение (см. табл. 9.3). Для идеальных растворов неэлектролитов величина K_T не зависит от природы растворяемого вещества.

Пример 9.19. Раствор содержит 10 г сахара в 200 г воды. Определим температуры кипения и кристаллизации этого раствора при атмосферном давлении. Молекулярная формула сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Решение. Используя уравнение (9.21), вычислим температуру кипения раствора.

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{кип}} &= \mathcal{E}_T \cdot C_{m(B)} = \mathcal{E}_T \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot m_A} = \\ &= 0,51 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \frac{10 \text{ г } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342 \text{ г } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} / \text{моль} \cdot 200 \text{ г } \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}} = 0,07 \text{ K}.\end{aligned}$$

$$T_{\text{кип}} = 373,00 \text{ K} + \Delta T_{\text{кип}} = 373,07 \text{ K}, \text{ или } 100,07^\circ \text{C}.$$

С помощью уравнения (9.22) вычислим температуру замерзания (кристаллизации) раствора.

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{кр}} &= K_T \cdot C_{m(B)} = K_T \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot m_A} = \\ &= 1,86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \frac{10 \text{ г } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342 \text{ г } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} / \text{моль} \cdot 200 \text{ г } \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}} = 0,27 \text{ K}.\end{aligned}$$

$$T_{\text{кр}} = 273,00 \text{ K} - \Delta T_{\text{кр}} = 273,00 \text{ K} - 0,27 \text{ K} = 272,73 \text{ K}, \text{ или } -0,27^\circ \text{C}.$$

Ответ: $T_{\text{кип}} = 100,07^\circ \text{C}$ и $T_{\text{кр}} = -0,27^\circ \text{C}$.

Пример 9.20. 12 г двухатомного спирта растворено в 100 г воды. Измерения показали, что $T_{\text{кр}} = -3,60^\circ \text{C}$. Определим молекулярную массу и молекулярную формулу спирта.

Решение. Применим уравнение (9.22) для вычисления величины M_B .

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_T \cdot C_{m(B)} = K_T \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot m_A}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned}M_{(B)} &= K_T \cdot \frac{m_B}{\Delta T_{\text{кр}} \cdot m_A} = \\ &= 1,86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \frac{12 \text{ г В}}{3,60 \text{ K} \cdot 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}} = 62,0 \text{ г} / \text{моль}.\end{aligned}$$

Молекулярная формула двухатомного спирта в общем виде $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$, где $M(2\text{OH}) = 34 \text{ г} / \text{моль}$. Отсюда

$$n = \frac{M(\text{C}_n\text{H}_{2n})}{M(\text{CH}_2)} = \frac{28 \text{ г} / \text{моль}}{14 \text{ г} / \text{моль}} = 2.$$

Формула двухатомного спирта $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Такую формулу имеет этиленгликоль.

Ответ: растворенное вещество – этиленгликоль.

Вновь рассмотрим зависимости повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов от их концентрации. Для их вывода можно использовать уравнение Клаузиуса – Клапейрона (см. раздел 9.3, уравнения (9.6 а) и (9.6 б)), которое выражает взаимосвязь между давлением пара жидкости и температурой.

Представим уравнение Клаузиуса – Клапейрона в форме, более удобной для определения давления пара растворителя над раствором:

$$\ln \frac{P_A}{P_A^0} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_A^0} \right),$$

где P_A – давление пара растворителя над раствором; P_A^0 – давление пара чистого растворителя (воды); T_A – температура, при которой наступает фазовое равновесие *вода – пар* над раствором; T_A^0 – аналогичная температура в системе с чистым растворителем (чистая вода); $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения растворителя (воды).

Согласно закону Рауля

$$\frac{P_A}{P_A^0} = x_A.$$

Отсюда

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{\text{исп}(A)}}{R} \left(\frac{T_A^0 - T_A}{T_A \cdot T_A^0} \right). \quad (9.23)$$

Это же уравнение можно выразить через молярную долю растворенного вещества в растворе, приняв $x_A = 1 - x_B$.

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}(A)}}{R} \left(\frac{T_A^0 - T_A}{T_A \cdot T_A^0} \right).$$

Существует математическая операция разложения в ряд (см. прилож. 2). Применив её, при малых значениях x_B получаем

$$\ln(1 - x_B) = -x_B + x_B^2 + \dots \approx -x_B.$$

Для разбавленных растворов можно принять также $T_A \approx T_A^0$ и $T_A \cdot T_A^0 \approx (T_A^0)^2$, где T_A^0 – температура кипения чистого растворителя.

Поскольку $\Delta T_{\text{кип}} = -(T_A^0 - T_A)$, то

$$x_B \approx +\frac{\Delta H_{\text{исп}(A)}}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{(T_A^0)^2}$$

или

$$\Delta T_{\text{кип}} \approx \frac{R \cdot (T_A^0)^2}{\Delta H_{\text{исп}(A)}} \cdot x_B. \quad (9.24)$$

Уравнение (9.24) определяет количественную зависимость между $\Delta T_{\text{кип}}$ и x_B , т.е. молярной долей растворенного вещества в растворе. С увеличением концентрации

раствора (x_B) повышается температура кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$). Уравнение не содержит величин, отражающих природу растворенного вещества В. Это еще раз подтверждает, что коллигативные свойства растворов определяются только свойствами растворителя.

Аналогичный вывод приводит к зависимости

$$\Delta T_{\text{кр}} \cong \frac{R(T_A^0)^2}{\Delta H_{\text{пл(А)}}} \cdot x_B, \quad (9.25)$$

где T_A^0 – температура замерзания чистого растворителя; $\Delta H_{\text{пл(А)}}$ – теплота плавления чистого растворителя.

Осмотическое давление является еще одним коллигативным свойством растворов. По своей природе у него есть сходство с вышерассмотренными коллигативными свойствами. Так, при кипении раствора растворенное вещество не поступает в газовую фазу, а при замерзании – в кристаллическую фазу. При осмосе также создаются условия, при которых растворенное вещество не поступает в жидкую фазу – чистый растворитель, отделенный от раствора полупроницаемой мембраной. Последняя пропускает только молекулы растворителя, но непроницаема для растворенного вещества.

Если в сосуд, заполненный чистой водой, опустить другой сосуд, содержащий раствор, и две эти жидкости разделить полупроницаемой мембраной, то уровень жидкости в сосуде с раствором начнет повышаться (рис. 9.25). Причина наблюдаемого явления состоит в следующем. Молекулы растворенного вещества крупнее отверстий в мембране и не могут проходить сквозь нее, они остаются в сосуде с раствором. Отверстия в мембране проницаемы для молекул H_2O , и последние могут проходить сквозь мембрану в обоих направлениях. Поскольку концентрация молекул H_2O в чистой воде больше, чем в растворе, то скорость их поступления в раствор будет выше скорости обратного перехода молекул воды из раствора в чистую водную фазу. Уровень раствора повышается до тех пор, пока не сравняются друг с другом скорости движения молекул H_2O сквозь мембрану в обоих направлениях. В условиях равновесия давление столба жидкости в растворе по отношению к чистому растворителю составляет осмотическое давление π .

Иными словами, *осмотическое давление π (коллигативное свойство раствора) равно давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.*

Зависимость осмотического давления π от молярной концентрации раствора выражается уравнением Вант-Гоффа:

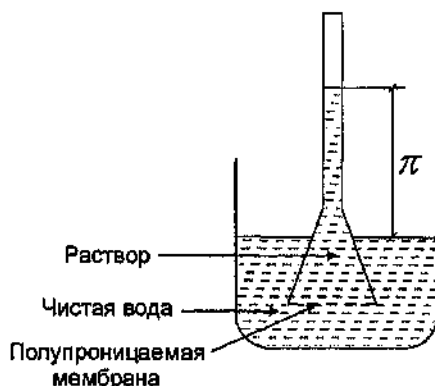


Рис.9.25. Схема прибора для наблюдения осмотического давления π

$$\pi = RTC_B \quad (9.26)$$

$$\text{или } \pi = RT \cdot \frac{n_B}{V}, \quad (9.27)$$

где π – осмотическое давление, *атм* или *Па*; R – универсальная газовая постоянная, равная $0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ или $8314,43 \text{ л} \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; C_B – молярная концентрация, $\text{моль В} \cdot \text{л}^{-1}$; n_B – количество молей вещества В; V – объем раствора, л.

Обращает на себя внимание аналогия уравнений $\pi V = n_B RT$ (для идеальных растворов) и $PV = nRT$ (для идеальных газов). В обоих случаях отношения $\pi V/n_B$ и PV/n оказываются равными RT .

Пример 9.21. Определим осмотическое давление раствора, содержащего 30,0 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 250 мл воды при 25 °С.

Решение. Для вычисления величины π используем уравнение (9.27).

$$\begin{aligned} \pi &= RT \cdot \frac{n_B}{V} = RT \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot V} = \\ &= 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \frac{30,0 \text{ г } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ г } C_6H_{12}O_6 / \text{моль}} \cdot \frac{1000 \text{ мл}}{250 \text{ мл} \cdot \text{л}} = 16,3 \text{ атм}. \end{aligned}$$

Ответ: $\pi = 16,3 \text{ атм}$.

Осмоз имеет большое значение в биологических процессах и в ряде технологий.

Клетки живых организмов представляют собой ячейки, в которых заключен раствор, а стенки обладают свойствами полупроницаемой мембраны. Плазма крови – это солевой раствор. Кровь окружает клетки, и возникающее осмотическое давление поддерживает давление внутри клеток на оптимальном уровне.

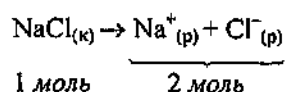
Полупроницаемыми являются стенки кишечника, мембраны почек. В почках продукты обмена веществ переходят через мембраны из крови в мочу, а биохимически важные ионы, например Na^+ и Cl^- , поддерживаются в крови в нужных концентрационных пределах.

Всё большее применение находит процесс *диализа*, при котором через мембрану могут проходить не только молекулы воды, но и определённые виды молекул или ионов растворённых веществ, размеры которых не больше диаметра отверстий в мембране. Они переходят в слой проточного раствора (или воды), в котором поддерживается их низкая концентрация. Важный пример – диализ крови, содержащей вредные примеси, который позволяет очищать её и возвращать в организм. По этому же принципу работает аппарат «искусственная почка».

Всё большее применение находит *обратный осмос*. При обычном осмосе молекулы воды поступают из чистой водной фазы в раствор, если они разделены полупроницаемой перегородкой. В растворе возникает осмотическое давление, отвечающее условиям равновесия в системе. При обратном осмосе на раствор воздействуют давлением, большим по величине, чем осмотическое давление. В этих условиях молекулы воды начинают вытесняться из раствора через мембрану, которая играет роль «молекулярного сита» и не пропускает молекулы или окружённые гидратной оболочкой ионы растворённых веществ. В сосуде с другой стороны мембраны накапливается чистая вода. В настоящее время с помощью обратного осмоса уже получают питьевую воду из морской воды.

Измерение осмотического давления растворов высокомолекулярных соединений позволяет определять их молекулярную массу (см. уравнение (9.22)).

Коллигативные свойства растворов электролитов. До сих пор обсуждались коллигативные свойства растворов неэлектролитов. При растворении в воде электролиты диссоциируют на ионы и число частиц в растворе возрастает. Например, растворим 1 моль $NaCl_{(к)}$ в 10 л воды:



и получим в растворе 2 моль ионов. Далее можно было бы ожидать, что понижение температуры замерзания раствора составит

$$\Delta T_{кр} = K_T \cdot C_m = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 2 \text{ моль} / 10 \text{ кг} = 0,372 \text{ К}.$$

В действительности температура замерзания данного раствора понижается на 0,348 К. Причина такого расхождения – неидеальность раствора NaCl. Часть ионов Na^+ и Cl^- взаимодействует (ассоциирует), образуя ионные пары, и число частиц в растворе уменьшается по сравнению с числом частиц в идеальном растворе, которому свойственны полный распад электролита на ионы и отсутствие взаимодействия между ионами.

Для корректировки свойств раствора в условиях его неидеальности используется коэффициент Вант-Гоффа i :

$$i = \frac{\text{число молей частиц в растворе}}{\text{число молей формульных единиц растворенного вещества}}.$$

Для практических расчетов можно использовать зависимость: $i = 1 + \alpha(v - 1)$, где α – степень диссоциации, v – число ионов, на которое распадается молекула электролита. Для растворов электролитов $i > 1$. Только для идеальных растворов неэлектролитов $i = 1$.

Уравнения (9.23), (9.24) и (9.26) для растворов электролитов преобразуются:

$$\Delta T_{кип} = i \cdot \Delta T_{кип}^0 \quad (9.28)$$

$$\Delta T_{кр} = i \cdot \Delta T_{кр}^0 \quad (9.29)$$

$$\pi = i R T C_B \quad (9.30)$$

Величина коэффициента Вант-Гоффа зависит от природы электролита, концентрации раствора и температуры. Ниже приводятся значения i для водных растворов некоторых электролитов при концентрации растворов 0,05 моль/кг H_2O :

Электролит	NaCl	HCl	MgCl ₂	MgSO ₄
Величина i	1,9	1,9	2,7	1,3

Для известных по составу растворов величину i принято определять экспериментальным путем.

Пример 9.22. Для раствора, содержащего 0,186 г KCl в 250 г H_2O , значение $\Delta T_{кр}$ по экспериментальным данным составляет 0,036 К. Вычислим величину i и используем ее для последующего вычисления значения $T_{кип}$ того же раствора при $P = 1 \text{ атм}$.

Решение. Для расчета величины i используем уравнение (9.29), которое запишем в форме

$$i = \frac{\Delta T_{кр}}{K_T \cdot C_m} = \frac{\Delta T_{кр} \cdot M_{KCl} \cdot m_{H_2O}}{K_T m_{KCl}} = \frac{0,036 \text{ К} \cdot 74,6 \text{ г KCl} / \text{моль} \cdot 250 \text{ г H}_2\text{O}}{1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,186 \text{ г KCl}} \cdot \frac{1 \text{ кг}}{1000 \text{ г}} = 1,94.$$

Используем это значение i для вычисления величины $\Delta T_{кип}$.

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot \varepsilon_T \cdot C_m = i \cdot \varepsilon_T \cdot \frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}} m_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= 1,94 \cdot 0,51 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \frac{0,186 \text{ г KCl}}{74,6 \text{ г KCl} / \text{моль} \cdot 250 \text{ г H}_2\text{O}} \cdot \frac{1000 \text{ г}}{1 \text{ кг}} = 0,01 \text{ К}.$$

Температура кипения раствора

$$T_{\text{кип}} = 373,00 \text{ К} + 0,01 \text{ К} = 373,01 \text{ К} \text{ или } 100,01 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: температура кипения раствора заданного состава при давлении 1,00 атм равна 100,01 °С.

9.5. Коллоидные растворы

Общие представления о коллоидных растворах. Согласно определению растворы – это гомогенные системы переменного состава. Компонентами растворов являются растворитель и растворенные вещества. Последние находятся в растворах в виде ионов, молекул или атомов (благородные газы). Часто говорят о них как о частицах растворенных веществ. Возникает вопрос: а могут ли частицы растворенного вещества быть более крупными, чем обычные ионы или молекулы?

Представим себе следующий эксперимент. Некоторое твердое вещество подвергли *диспергированию*, то есть тонкому измельчению, и разделили его на фракции по размеру частиц – от самых мелких до самых крупных. Каждую фракцию смешали с водой. При отстаивании заметили, что если величина частиц вещества меньше определенного размера, то полученные смеси сохраняют однородность и по крайней мере по внешним признакам подобны растворам. Но при дальнейшем укрупнении частиц однородность системы явно нарушается и частицы осаждаются под действием силы тяжести.

Очевидно, свойства систем зависят от размера частиц их компонентов. Соответственно различают *растворы (истинные растворы)*, *коллоиды (коллоидные растворы)* и *суспензии*. В некотором приближении их можно подразделить в зависимости от размера частиц d следующим образом:

Тип	Размер частиц	Устойчивость
Растворы	$d < 1 \text{ нм}$	Устойчивые
Коллоиды	$1 \text{ нм} < d < 100 \text{ нм}$	Устойчивые
Суспензии	$d > 100 \text{ нм}$	Неустойчивые

Коллоидные растворы, или *золи*, отличаются от истинных растворов или просто растворов по ряду свойств. Золи, как и растворы, свободно проходят через обычные фильтры, но задерживаются мембранами. Золи рассеивают свет, что не свойственно растворам.

Явление рассеяния света коллоидными частицами называется *эффектом Тиндалля*. Луч света проходит через коллоидный раствор, и последний начинает светиться. Это обусловлено тем, что под действием поля волн света возникают колебания частиц золя и они сами начинают излучать свет во всех направлениях. Частицы истинных растворов слишком малы по сравнению с длиной волны света и не вызывают заметного его рассеяния.

Эффект Тиндаля можно наблюдать, когда луч света проходит через слой воздуха в темном помещении. Частицы пыли начинают светиться, рассеивая свет.

Коллоиды относятся к *дисперсным системам*. Они рассматриваются как гетерогенные системы, т.к. включают в себя две или более фаз, разделенных сильно развитой поверхностью. В них различают непрерывную *дисперсионную среду* и *дисперсную фазу*, представленную мелкими частицами. Дисперсные системы с частицами < 100 нм характеризуются как высокодисперсные, коллоидные, а с частицами > 100 нм – как грубодисперсные.

Скорость оседания (седиментации) частиц дисперсной фазы определяют с помощью закона Стокса

$$v_{\text{ос}} = \frac{g}{18} \cdot \frac{\rho_{\text{сф}} - \rho}{\eta} d^2, \quad (9.31)$$

где $v_{\text{ос}}$ – скорость оседания сферической частицы; g – ускорение силы тяжести; $\rho_{\text{сф}}$ и ρ – плотность частицы и среды; η – абсолютная вязкость (вязкость воды при 20°C равна $0,001005 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$); d – диаметр сферической частицы.

Если скорость оседания частиц под действием гравитационного поля меньше $10^{-2} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$, то коллоидная система считается устойчивой. Под действием центробежной силы седиментация коллоидных частиц усиливается.

Дисперсные системы не ограничиваются коллоидными растворами. Они могут образовываться дисперсионными средами и дисперсными фазами, находящимися в любых фазовых состояниях. Если дисперсионной средой является воздух или любой другой газ, то дисперсные системы называют *аэрозолями*. В зависимости от фазового состояния вещества частиц аэрозоли подразделяются на *туманы* (частицы – капельки жидкости), *пыль* и *дым* (частицы – твердые вещества). В атмосфере промышленных городов образуется *смог*, частицами которого могут быть одновременно пыль, сажа, пепел, продукты сухой перегонки топлива и продукты конденсации влаги. На основе жидкой дисперсионной среды также образуются разные виды дисперсных систем, включающих в себя в качестве дисперсной фазы газ (*пена*), жидкость (*эмульсия*) и твердое вещество (*золь*). Системы с твердыми дисперсионными средами могут содержать различные по фазовому состоянию дисперсные фазы: газ (*вспененный твердый материал*), жидкость (*гель*), твердое вещество (*твердый гель*). Примером твердого геля может быть рубиновое стекло, содержащее 0,1–0,01 % металлического золота в виде частиц с размерами 4 – 30 нм.

Между различными типами дисперсных систем возможны переходы, схематически показанные на рис. 9.26.

Высокодисперсная система (коллоид) может образовываться, например, в результате конденсации из истинного раствора (жидкого или газообразного) или путем диспергирования грубодисперсной эмульсии.

Коллоидные системы обладают избытком поверхностной энергии, и за счет тенденции к ее понижению самопроизвольно могут протекать процессы, приводящие к укрупнению частиц. Продолжительная стабильность коллоидных частиц может быть связана с наличием энергетического барьера, предотвращающего их сближение. Его природу мы рассмотрим немного позднее. Если энергетический барьер уменьшается и, следовательно, стабилизирующие факторы ослабевают, то частицы сближаются и фиксируются на близких друг от друга расстояниях (сли-

паются). Образуются *агрегаты частиц*, разделенные тонкими прослойками дисперсионной среды. Соответствующий процесс называется *флокуляцией*. В итоге выделяется осадок или образуется гель (структурированная дисперсная система студенистого вида). Обратный процесс, т.е. переход осадка или геля в высокодисперсное состояние, называется *пептизацией*.



Рис.9.26. Схематическое изображение процессов, отражающих переходы одних типов дисперсных систем в другие

В дальнейшем прослойки жидкости между агрегатами разрушаются, частицы приходят в непосредственный контакт друг с другом и испытывают *коалесценцию* (слияние). Образуется грубодисперсная система, составленная из крупных частиц. Стадии флокуляции и коалесценции коллоидных частиц нередко называют общим термином – *коагуляция*.

Агрегация коллоидных частиц может приводить к непосредственному переходу высокодисперсных систем в грубодисперсные. Основу этого перехода составляет процесс коалесценции, т.е. полного слияния частиц. Так, происходит коалесценция пузырьков газа в пене, капелек жидкости в тумане или в эмульсии. Возможны коалесценция и твердых частиц в жидкой дисперсионной среде, при этом образуется осадок, имеющий кристаллическую структуру.

Приведенная схема упрощенно представляет дисперсные системы и их взаимные переходы. Коагуляционные и конденсированные структуры имеют разнообразные структурные характеристики и свойства. Для более детального знакомства с ними следует обратиться к специальным курсам, посвященным коллоидной химии. В нашем курсе мы ограничимся, в основном, коллоидными растворами (золями), дисперсионной средой в которых является вода или водный раствор.

Гидрофобные коллоиды (золи) отличаются слабыми взаимодействиями между дисперсной фазой и дисперсионной средой (водой). Типичными гидрофобными кол-

лоидами являются негидратированные оксиды металлов, галогениды серебра. В основе своей они неустойчивы к процессам агрегации частиц. Но определенную устойчивость им сообщают положительные или отрицательные заряды на поверхности частиц. Их возникновение связано с *двойным электрическим слоем*, появление которого обусловлено нарушением баланса зарядов на поверхности твердого тела за счет преимущественного перехода в раствор катионов или анионов. Появление заряда возможно также за счет адсорбции на поверхности частиц твердого тела ионов определенного знака (см. раздел 9.1). Адсорбированные ионы становятся *потенциалопределяющими*, а заряженная коллоидная частица окружается *противоионами*, т.е. ионами, несущими противоположный по знаку заряд. Между одноименно заряженными частицами золя возникают силы отталкивания, от величины которых зависит высота энергетического барьера для процесса агрегации частиц.

Ионы солей, введенные в жидкую фазу коллоидного раствора, могут вызывать сжатие электрического двойного слоя на поверхности коллоидных частиц, что приводит к уменьшению величины поверхностного заряда и к дестабилизации частиц. Так, коллоидный оксид железа(III) дестабилизируют ионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Взаимодействие частиц этого же коллоида с некоторыми анионами, например $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , может приводить не только к уменьшению заряда поверхности и к дестабилизации коллоида, но и к последующей смене знака заряда и росту стабильности коллоидной системы. Неорганические коллоиды нередко удается стабилизировать также с помощью органических веществ, которые адсорбируются на поверхности коллоидных частиц или связываются с поверхностными группами коллоида, образуя комплексы.

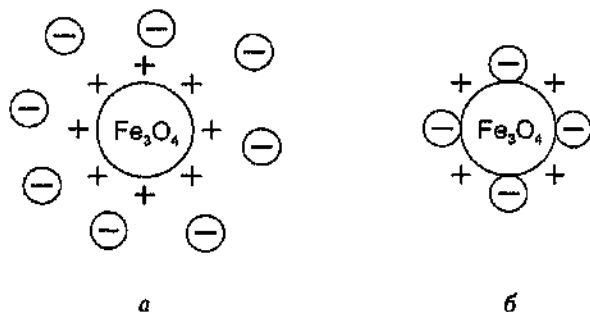
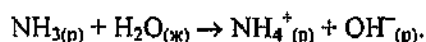


Рис.9.27. Схема распределения зарядов на поверхности частиц Fe_3O_4 и в их ближайшем окружении (анионы в дисперсионной среде: а – ClO_4^- , б – OH^-)

Процессы коагуляции и пептизации можно продемонстрировать на примере золя магнетита Fe_3O_4 . В слабокислой среде частицы золя имеют положительный заряд (рис. 9.27). Противоионами могут быть анионы ClO_4^- , которые слабо взаимодействуют с поверхностью частиц Fe_3O_4 . Такой золь устойчив. Но добавка аммиака NH_3 вызывает подщелачивание раствора согласно уравнению реакции



Анионы OH^- адсорбируются на поверхности частиц золя и гасят их положительный заряд. Энергетический барьер на пути сближения частиц золя понижается, и они почти мгновенно агрегируют, т.е. испытывают коагуляцию и образуют осадок желатинообразного характера. Далее осадок подвергают пептизации с помощью гидроксида

тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. Вновь образуется золь, который с учетом областей его практического применения называют щелочной феррожидкостью.

Пример 9.23. Экспериментально установлено, что отрицательно заряженный водный золь AgI коагулирует в присутствии солей металлов. Заметная скорость коагуляции проявляется, когда концентрация соли металла в дисперсионной среде достигает (моль/л): $270 \cdot 10^{-3} \text{K}_2\text{SO}_4$, $5,7 \cdot 10^{-3} \text{MgSO}_4$ и $0,05 \cdot 10^{-3} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Нужно объяснить наблюдаемую зависимость.

Решение. Коагуляцию золь AgI вызывают катионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц. Коагулирующая способность катионов резко возрастает по мере увеличения величины их заряда, т.е. в последовательности: $\text{Ag(I)} < \text{Mg(II)} < \text{Al(III)}$. Чем больше заряд катиона, тем ближе он подходит к поверхности коллоидных частиц и эффективнее компенсирует их заряд, проявляющийся в двойном электрическом слое. Коллоидные частицы сближаются и включаются в агрегацию, что проявляется в коагуляции золя, и в конечном итоге он разделяется на жидкую фазу и осадок.

Гидрофильные золи отличаются от гидрофобных своим строением и свойствами. Образующие их молекулы или ионы представляют собой частицы, включающие в себя одновременно гидрофильные и гидрофобные группы. Гидрофильными коллоидами являются, например, желатина, крахмал (раствор), протеины, мыла. Моющие частицы – **мицеллы**, представляющие собой органические макромолекулы. При относительно низких концентрациях коллоида мицеллы имеют сферическую форму и содержат от 20 до 100 молекул. Гидрофобные группы молекул сосредотачиваются во внутренней части мицеллы и образуют ее ядро. Гидрофильные группы располагаются на поверхности мицеллы и обращены в сторону воды, являющейся дисперсионной средой. Если концентрация коллоида выше определенного предела, то сферические мицеллы взаимодействуют между собой, образуя более крупные мицеллы дискообразной или цилиндрической формы.

Рассмотрим в качестве примера образцы мыл, представляющих собой соли высших жирных кислот (стеарат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$). Углеводородная цепь жирной кислоты обладает гидрофобными свойствами, а карбоксильная группа является гидрофильной. В воде они образуют мицеллы. Схема мицеллы, образованной молекулами стеарата натрия, показана на рис. 9.28, а.

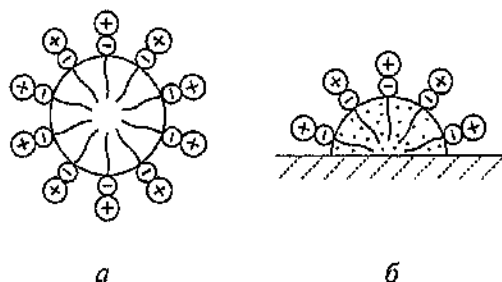


Рис. 9.28. Схемы: а – мицелла стеарата натрия в воде; б – группа стеарат-ионов, взаимодействующих с каплей жира на поверхности твердого тела (сферы, отмеченные отрицательным знаком, – карбоксильные группы; сферы, отмеченные положительным знаком, – ионы Na^+)

Ядро мицеллы обладает свойствами неполярной жидкости и способно растворять (солюбилизировать) нерастворимые в воде вещества, например жиры, красители. Если на поверхности какого-либо материала, допустим ткани, имеется загрязнение типа жира, то углеводородные цепи проникают внутрь капли жира и способствуют вовлечению его в центральную часть мицеллы. Мицеллы имеют одинаковые заряды поверхности, что определяет их устойчивость как коллоидов в воде. За счет поверхностных гидрофильных групп мицеллы проявляют сродство к воде и тем самым обеспечивают рас-

творимость не только собственную, но и солибилизованных веществ.

Если вода содержит ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} , то моющая способность мыла понижается. Стеарат-ионы образуют с ионами этих металлов малорастворимые соли, например $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$, и выводятся из раствора. Поэтому моющая способность стеарата натрия в жесткой воде понижается.

Для повышения эффективности стирки белья в жесткой воде нередко используют избыток мыла. Однако это приводит не только к перерасходу мыла, но и к осаждению малорастворимых продуктов на тканях и стенках стиральных машин. Для связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воду добавляют полифосфаты, например $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Однако фосфаты представляют опасность для окружающей среды. Сброс фосфатсодержащих веществ в открытые водоемы создает угрозу их заболачивания. Фосфор как компонент удобрений способствует бурному развитию водорослей, а они, в свою очередь, поглощают из воды растворенный в ней кислород, что нарушает нормальный жизненный цикл в водоеме.

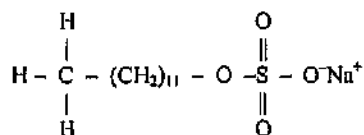
Практическое значение коллоидов. Дисперсные системы широко распространены в природе и представлены различными веществами во многих отраслях промышленности. К ним относятся, например, почва, вещества растительного и животного происхождения, пищевые продукты, фармацевтические препараты, красители, поверхностно-активные вещества, полимеры, бумага, ткани, кожа, строительные материалы и многие другие.

Рассмотрим лишь некоторые примеры, для понимания которых можно не прибегать к дополнительным теоретическим положениям, кроме тех, которые изложены в данном разделе.

Феррожидкости содержат коллоидные частицы магнетита Fe_3O_4 , состав которых выражается иначе формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$. Магнетит обладает магнитными свойствами, и его коллоидные растворы в воде или другой жидкости ведут себя в пространстве в соответствии с действием внешнего магнитного поля. Например, феррожидкость, обладающая смазочными свойствами, удерживается на поверхности вращающегося вала, на участках его прохождения через подшипники. Смазочные феррожидкости весьма эффективны в насосах, подшипники которых сочетаются с уплотнениями.

Перспективным представляется изготовление лекарств в форме феррожидкостей, которые можно сконцентрировать с помощью магнита на тех участках тела, которые требуют устойчивого действия лекарственного препарата.

Синтетические моющие средства позволяют заменять при производстве мыла природные жиры (животные и растительные). Они представляют собой натриевые соли *алкансульфокислот* (общая формула $\text{R}\text{SO}_3\text{Na}$) или *алкилбензолсульфокислот* (общая формула $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, где R – алкил). Например, для приготовления шампуней используется алкилсульфат следующего состава:



Моющая способность алкилсульфатов с неразветвленной цепью оптимальна при числе углеродных атомов от 12 до 14.

Соли алкилбензолсульфокислот (*сульфонолы*) используются для изготовления синтетических моющих средств чаще всего. Их моющая способность зависит от длины алкильной цепи и степени ее разветвленности.

Синтетические моющие средства обычно имеют сложный состав. Дополнительными компонентами являются $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaBO_3 (включает перекисную группу $-\text{O}-\text{O}-$) и другие. Чтобы устранить возможность возвращения загрязнений на ткань, к моющим средствам добавляют в качестве стабилизатора карбоксиметилцеллюлозу. Даже в небольших количествах она повышает агрегативную устойчивость мицелл мыла. Такие вещества, как карбоксиметилцеллюлоза, называют *защитными коллоидами*.

Золь-гель процессы. Эти процессы представляют собой одно из развивающихся направлений применения коллоидов для получения различных по свойствам и на-

значению материалов. Важной стадией золь-гель процессов является переход от золя, включающего в себя индивидуальные коллоидные частицы (рис.9.29, а), в гель, представляющий собой структурированную коллоидную систему (рис. 9.29, б).

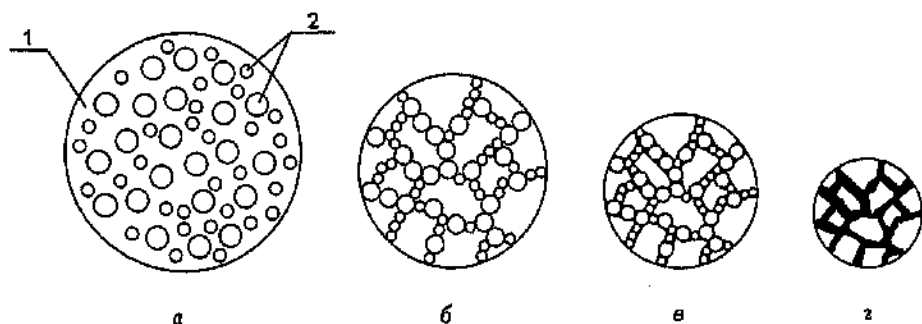
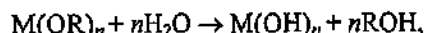


Рис. 9.29. Схема превращения золя (а) в гель (б) и продукты его старения (в) и высушивания (г): 1 – дисперсионная среда, 2 – частицы дисперсной фазы

Золь-гель процессы подразделяют на два типа: 1) гидролиз и поликонденсацию алкоксидов; 2) гелирование зольей неорганических веществ. Алкоксиды – это соединения металлов и некоторых неметаллов с органическими радикалами (общая формула $M(OR)_n$, где M – Si, Al, Ti, Zr и другие, R – алкил). Алкоксиды многих элементов являются жидкостями. Например тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$, $T_{кип} = 165,5...168,6$ °C, растворим в этаноле. При гидролизе спиртового раствора алкоксида в присутствии воды протекает химическая реакция:



и образующийся гидроксид $M(OH)_n$ формируется в виде трехмерного геля.

Согласно второму типу процессов золи неорганических веществ подвергают коагуляции с образованием гелей. Примером могут служить золи гидроксидов металлов. Однако только ограниченное число гидроксидов металлов или неметаллов образуют при коагуляции гели. К образованию гелей особенно склонны золи SiO_2 . Под действием растворов сильных кислот они быстро переходят в гели. Достаточно легко образуют гели гидроксиды хрома(III). Их можно получить гидролизом ионов Cr^{3+} в присутствии NH_3 . Подобраны условия, которые обеспечивают формирование гелей на основе продуктов гидролиза алюминия и некоторых других элементов.

Алкоксидный метод позволяет получать более однородные по составу гели, чем метод гелирования неорганических зольей. Однако алкоксиды огне- и взрывоопасны, с ними труднее работать.

При образовании гелей первичные частицы формируют пространственную сетку, в которой иммобилизована жидкая фаза. В процессе «старения» гелей проявляется их склонность к уплотнению. Между частицами образуются дополнительные связи, часть жидкости вытесняется из пор материала, а его пространственная сетка огрубляется (см. рис.9.29, в). При сушке геля происходит сжатие его скелета. Испарение воды приводит к действию капиллярных сил, величина которых определяется уравнением

$$\Delta P = 2\gamma (\cos \theta)/r, \quad (9.32)$$

где ΔP – перепад давления в капиллярах; γ – поверхностное натяжение на границе фаз *пар-жидкость*; θ – краевой угол; r – радиус пор.

За счет действия капиллярных сил материал дополнительно уплотняется и его скелет становится более прочным, но в высушенном состоянии нередко приобретает хрупкость. Такой материал называют *ксерогелем* (рис. 9.29, з). Для уменьшения капиллярных сил сушку геля проводят при температурах выше критической температуры воды, заполняющей поры геля. Иногда воду в геле заменяют другой жидкостью с более низкой критической температурой. В итоге получают крупнопористые материалы – *аэрогели*. Их плотность составляет лишь $90 - 120 \text{ г/дм}^3$, а удельная поверхность достигает $150 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пористые материалы применяют в качестве адсорбентов или осушителей – поглотителей воды. Некоторые из них являются хорошими теплозащитными материалами.

В последние годы золь-гель процессы начали применять для получения *напокомпозигов*, которые представляют собой вещества, составленные из частиц с размерами $2 - 150 \text{ нм}$. Удаётся готовить материалы сочетающие, разные по природе вещества, например металлы и органические полимеры. С помощью золь-гель процессов получены материалы с нулевым значением коэффициента теплового расширения. Проводятся интенсивные исследования с целью создания специальных видов керамики, способной работать при высоких температурах и не проявляющей хрупкости.

Список рекомендуемой литературы

1. Крестов Г.А. От кристалла к раствору. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1997. 110 с.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
3. Мейер К. Физико-химическая кристаллография: Пер.с нем. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
4. Дембовский С.А., Четчикова Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
5. Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие. М.: Агар, 1996. 86 с.
6. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 527 с.
7. Тихомолова К.П. Электроосмос. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние. 1989. 246 с.
8. Капиллярная химия: Пер.с яп. М.: Мир. 1983. 272 с.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 462 с.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995. 400 с.
11. Расчеты и задачи по коллоидной химии /Под ред. В.И.Барановой. М.: Высш. шк., 1989. 288 с.
12. Поляков М., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии //Российс. хим. ж.1999.№ 2.С.93–99.
13. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии //Успехи химии. 2000. Т.69. № 11. С.995 - 1008.
14. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические наноконпозиы //Успехи химии. 2000. Т.69. № 1. С.60 – 83.
15. Третьяков Ю.Д., Брилев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов //Российс. хим. ж. 2000. № 4. С. 10 – 21.

- 9.1. Сопоставьте свойства газов, жидкостей и твердых тел. Охарактеризуйте состояние частиц (ионы, атомы, молекулы) и их взаимодействие в веществах в различных фазовых состояниях. Обсудите особенности проявления таких свойств газов, жидкостей и твердых тел, как объем и форма тела или занимаемого пространства, плотность, сжимаемость. Чем отличаются кристаллические тела от аморфных?
- 9.2. Как происходит переход от газа к жидкости? Что характеризуют такие критические константы, как критическая температура T_k и критическое давление P_k ? Какое условие необходимо выполнить, чтобы газ перешел в жидкость в результате его сжатия (при повышении давления)? От каких свойств газов зависят значения их критической температуры T_k ? Что представляет собой сверхкритическая среда и каковы возможности ее практического использования?
- 9.3. Каково различие состояний молекул в объеме и на поверхности жидкости? Что характеризует поверхностное натяжение жидкости? Как величина поверхностного натяжения зависит от свойств жидкости? При каком условии поверхностное натяжение становится равным нулю? Каким образом и почему влияют на величину поверхностного натяжения воды поверхностно-активные вещества? Проанализируйте взаимосвязь между поверхностным натяжением жидкости и возможностью образования в ней пузырьков воздуха. В чем заключается процесс флотации и каково его практическое значение?
- 9.4. Какова природа капиллярного подъема воды? Какие свойства воды и поверхности капилляра обеспечивают проявление такого процесса? Какова взаимосвязь между высотой капиллярного подъема воды или водного раствора и величиной их поверхностного натяжения? В каком из капилляров – стеклянном или полиэтиленовом (диаметры одинаковы) – подъем воды будет выше?
- 9.5. Что характеризует вязкость жидкостей? В чем различие между динамической и кинематической вязкостями? Что понимают под коэффициентом вязкости? Приведите различные единицы вязкости и покажите пути перехода от одних единиц к другим. Как влияет характер межмолекулярных сил в жидкостях и изменение температуры на величину их вязкости?
- 9.6. Охарактеризуйте понятие кристаллической решетки. Что выражают такие понятия, как вектор трансляции, период решетки, элементарная ячейка, линейные и угловые параметры элементарной ячейки? Почему кристаллическая решетка, с одной стороны, характеризуется регулярностью, а с другой – анизотропией?
- 9.7. Как известно, плотнейшая упаковка сфер является основой моделей структуры многих твердых тел. В чем различие между гексагональной и кубической плотнейшими упаковками сфер? Какие виды пустот проявляются между сферами в

плотнупакованном состоянии и какова роль таких пустот в формировании структур ионных кристаллов?

- 9.8. Проанализируем другой путь моделирования структур, основанный на представлениях об ассоциации координационных полиэдров. Какие виды полиэдров и их ассоциаций являются основой моделей простейших ионных структур? Как в рамках представлений об ассоциации полиэдров можно объяснить образование неплотных структур, например структур каркасного типа?
- 9.9. Перечислите основные типы твердых тел. Из каких частиц и за счет каких химических связей образуются твердые тела различных типов? Чем обусловлено соблюдение принципа плотнейшей упаковки сфер во многих молекулярных кристаллах? Почему в ковалентных кристаллах не соблюдается принцип плотнейшей упаковки атомов? Почему вещества, несмотря на подобие их структур, например структур типа алмаза, существенно различаются по свойствам? В чем причина того, что ионные соединения предпочитают структуры, формирующиеся в соответствии с принципом плотнейшей упаковки сфер? Почему этот принцип выполняется также при формировании металлических кристаллов? На основе каких принципов формируются структуры сплавов? Какие свойства и почему характерны для каждого типа твердых тел?
- 9.10. Реальные кристаллы отличаются от совершенных кристаллов наличием дефектов. Является ли термодинамически оправданным образование дефектов в кристаллах? Охарактеризуйте разные типы дефектов – точечные и протяженные, собственные и примесные. К каким типам относятся дефекты Шоттки и Френкеля, в чем сходство и различие между ними? Каковы особенности дефектов – центров окраски?
- 9.11. Каковы особенности проявления краевых, винтовых и поверхностных винтовых дислокаций? Какую роль играют краевые дислокации в процессе деформации металлических тел? Как можно объяснить на основе модели краевых дислокаций причину повышения твердости металлов, содержащих примесные атомы? Как влияют дислокации на структуру поверхности твердых тел?
- 9.12. Поверхность твердого тела обычно является границей раздела фаз: твердое тело – газ, твердое тело – жидкость. В связи с этим проанализируйте физический смысл таких понятий, как поверхностное натяжение $\sigma_{кр.г}$ и межфазная энергия $\gamma_{кр.ж}$. Какое значение для последней величины имеет смачивание поверхности твердого тела жидкостью? Что выражает краевой угол, или угол смачивания? Какая величина является мерой смачиваемости поверхности? Какие свойства поверхности твердого тела характеризуют понятия лиофильность и лиофобность, гидрофильность и гидрофобность? Примените эти понятия для описания свойств поверхности конкретных веществ.
- 9.13. На границе твердое тело – раствор возникает двойной электрический слой. Что он из себя представляет? Каковы особенности возникновения двойного электрического слоя на границах раздела фаз металл – раствор и неметаллическое твердое тело – раствор? Какова роль явления адсорбции в образовании двойного электрического слоя? Чем различаются при этом потенциалопределяющие ионы

и противоионы? Проследите по схеме (см. рис. 9.17) образование потенциала на поверхности, включая потенциалы в пределах плотной и диффузионной частей двойного слоя. Какова особенность возникновения электрокинетического потенциала (ξ -потенциала)? Что выражает термин «абсолютный электродный потенциал металла»?

- 9.14. Чем замечательны жидкие кристаллы, какие их разновидности известны? Какие особенности строения молекул проявляются у веществ, которые образуют жидкие кристаллы? Могут ли жидкие кристаллы быть переходным состоянием от твердых кристаллов к жидкостям? Как с помощью жидких кристаллов решается задача фиксирования изображений, воспроизведения их в цвете?
- 9.15. Как метод дифракции рентгеновских лучей используется для исследования кристаллических веществ? Что позволяет вычислять уравнение Брэгга? Каким образом при вычислении межплоскостных расстояний кристалла учитывается материал анода как источника рентгеновского излучения?
- 9.16. Перечислите решетки Бравэ. Сопоставьте решетки Бравэ, приведенные на рис. 9.20, и соотношения параметров соответствующих им элементарных ячеек, обобщенные в табл. 9.1. Чем различаются решетки Бравэ, относящиеся к одной и той же кристаллической системе? Проследите все возможные генетические связи между решетками разных кристаллических систем. Как необходимо изменить параметры куба, чтобы получить решетку тетрагональной системы, ортогональной системы? Что нужно изменить в ортогональной решетке, чтобы трансформировать ее в решетку моноклинной системы?
- 9.17. Выпишите зависимость, выражающую правило фаз Гиббса, и проанализируйте ее. Что означает каждая из величин, входящая в эту зависимость? Особое внимание уделите величине k – числу независимых компонентов равновесной системы. Если известно общее число компонентов системы, то как вычислить число независимых компонентов? Приведите сокращенное выражение правила фаз Гиббса для систем, состояние которых определяется изменением лишь температуры T и давления P .
- 9.18. Дайте определение фазового превращения или фазового перехода. В чем заключается различие фазовых переходов первого и второго рода? Приведите примеры фазовых переходов обоих родов.
- 9.19. Сделайте анализ фазового равновесия в однокомпонентной системе лед – пар. Охарактеризуйте энтальпии фазовых переходов лед $\rightleftharpoons$ вода, вода $\rightleftharpoons$ пар, лед $\rightleftharpoons$ пар. Как давление пара жидкости зависит от температуры?
- 9.20. Приведите схему фазовой диаграммы однокомпонентной системы (на примере воды). Примените правило фаз Гиббса и определите число степеней свободы для условий, которые задаются следующими фигуративными точками: внутри фазовых полей; на линиях, характеризующих равновесие двух фаз; в тройной точке, отражающей равновесие трех фаз. Какие значения давления пара воды соответствуют $T_{т,т}$ и $T_{пл}$? Как велико различие между величинами $T_{т,т}$ и $T_{пл}$? Найдите на диаграмме точку, выражающую критическую температуру воды T_k .

Охарактеризуйте состояние воды в критической точке. Что представляет собой «сверхкритическая вода» и какие возможности она открывает для технологических процессов?

- 9.21. Примените правило фаз Гиббса для анализа двухкомпонентных систем. Составьте схемы диаграмм плавкости первого и второго типов. Проследите последовательность изменения состава расплава и состава кристаллизующихся твердых фаз. Что представляет собой эвтектика, в каких условиях она кристаллизуется? Если при кристаллизации расплава происходит образование твердого раствора, то можно ли предсказать его состав, зная состав исходного расплава?
- 9.22. В чем общность и в чем различие между жидкими и твердыми растворами? Дайте определение ненасыщенным, насыщенным и пересыщенным растворам. С какими из них связано понятие растворимости вещества? Каким образом готовят пересыщенные растворы? Что означает утверждение, что они находятся в метастабильном состоянии?
- 9.23. Важным представляется деление растворов на два типа – растворы неэлектролитов и электролитов. Обобщите сведения о свойствах растворов обоих типов. Используя уравнение (9.10), выражающее закон Кулона, выявите факторы, которые влияют на степень диссоциации электролитов в растворах. Справедливо ли утверждение, что сила кулоновского взаимодействия между зарядами обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними, а энергия их взаимодействия – расстоянию в первой степени? Какова роль растворителей в процессе диссоциации электролитов? Что означает деление растворителей на протонные и апротонные?
- 9.24. Проанализируйте с позиций химической термодинамики образование газового раствора как смеси идеальных газов. Почему образование такого раствора можно описать только изменением энтропии системы? Расшифруйте все символы, включенные в уравнение (9.14).
- 9.25. На какие стадии принято подразделять процесс растворения ионных кристаллов в воде? Проведите качественный анализ каждой стадии процесса растворения с позиций химической термодинамики, дайте оценку величин $\Delta H_{\text{раств}}$ и $\Delta S_{\text{раств}}$ в целом для процесса растворения ионных кристаллов. Какие задачи позволяют решать модели бесконечно разбавленных и совершенных растворов?
- 9.26. Каким образом выражается зависимость растворимости газа в жидкости от его парциального давления в окружающей газовой среде? Оцените знак теплового эффекта для процесса растворения газа в воде и предскажите, как влияет температура на растворимость газа (используйте принцип Ле Шателье).
- 9.27. Как закон Рауля выражает зависимость давления пара растворителя над раствором от концентрации раствора неэлектролита? Просуммируйте и обсудите условия, при которых выполняется закон Рауля. Сформулируйте задачу для расчетов применительно к раствору, в котором растворенным веществом является неэлектролит, обладающей заметной летучестью. Каким образом выражается зависимость давления пара растворителя над раствором от температуры?

- 9.28. Какие свойства растворов называются коллигативными? При каких условиях свойства растворов определяются только числом частиц растворенного вещества в единице объема раствора?
- 9.29. Проанализируйте зависимости понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов неэлектролитов от их концентрации. Как можно качественно проиллюстрировать эти зависимости, сопоставляя фазовые диаграммы чистой воды и водного раствора? Что выражают эбулиоскопический и криоскопический коэффициенты? Каким образом их выбирают, если известен состав раствора?
- 9.30. Охарактеризуйте осмотическое давление как одно из коллигативных свойств растворов. Как можно наблюдать проявление осмотического давления раствора неэлектролита? Существует ли аналогия между осмотическим давлением и другими коллигативными свойствами растворов? Как вычисляют осмотическое давление растворов неэлектролитов? Проанализируйте взаимосвязь между такими процессами, как осмос, обратный осмос, диализ.
- 9.31. Как применяют уравнения Рауля и Вант-Гоффа для вычисления коллигативных свойств растворов электролитов? Какова природа коэффициента Вант-Гоффа, входящего в обсуждаемые уравнения? Какие свойства электролита влияют на величину коэффициента Вант-Гоффа?
- 9.32. Какие системы называют дисперсными? Приведите примеры разных видов дисперсных систем, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза представлены веществами в разных физических состояниях. Как могут осуществляться взаимные переходы между истинными растворами и грубодисперсными системами? Какое место занимают коллоидные растворы среди разных видов дисперсных систем?
- 9.33. Проанализируйте те свойства коллоидных растворов, с которыми связано их отличие от истинных растворов и суспензий. Какова роль поверхности коллоидных частиц в стабилизации коллоидного состояния веществ? Что вызывает агрегацию коллоидных частиц? Какие процессы называются коагуляцией и пептизацией, что образуется в результате каждого из этих процессов?
- 9.34. Чем отличаются между собой гидрофобные и гидрофильные золи? Какие факторы определяют стабильность каждого вида зольей? Какую роль в стабилизации зольей играет адсорбция ионов на поверхности их частиц? В каких случаях и каким образом происходит процесс образования мицелл? Как этот процесс обеспечивает растворимость неполярных веществ, например жиров, в воде? Какова природа действия моющих средств?
- 9.35. В чем состоит сущность золь-гель процессов? Какие существуют варианты золь-гель процессов? Что представляют собой гель и ксерогель, как осуществляется переход от гелей к ксерогелям? Каким образом можно управлять пористостью ксерогелей? Каковы возможности использования золь-гель процессов при создании нанокомпозиов? Охарактеризуйте перспективность нанокомпозиов как материалов будущего.

Задачи для самостоятельного решения к главе 9

- 9.36. Известны значения температур кипения $T_{\text{кип}}$ и критических температур $T_{\text{к}}$ для следующих веществ:

	N_2	CO_2	C_3H_8	NH_3	CH_3OH
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	77,3	194,6	231,1	239,7	337,9
$T_{\text{к}}, \text{K}$	126,1	304,2	370,0	405,5	513,2

Определите, какие из перечисленных веществ можно перевести в жидкое состояние при комнатной температуре путем их сжатия (за счет повышения давления). Какие необходимы условия для существования других веществ в жидком состоянии при $P = 1 \text{ атм}$? Объясните причину повышения значений $T_{\text{к}}$ у перечисленных веществ в последовательности $\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

- 9.37. Даны значения поверхностного натяжения на границе жидкость – газ $\sigma_{\text{ж,г}}$ для следующих органических жидкостей:

	<i>n</i> -гексан	бензол	глицерин
$\sigma_{\text{ж,г}}, \text{Дж/м}^2$	$18,4 \cdot 10^{-3}$	$28,9 \cdot 10^{-3}$	$63,4 \cdot 10^{-3}$

Используя приведенные значения $\sigma_{\text{ж,г}}$, сделайте вывод о характере изменения энергии межмолекулярных сил в последовательности *n*-гексан $\rightarrow$ бензол $\rightarrow$ глицерин. Вычислите значения работы когезии (разрыва столба жидкости) для каждой из перечисленных жидкостей.

- 9.38. В результате добавления в воду мыла ($\approx 10^{-3} \text{ моль/л}$) величина $\sigma_{\text{ж,г}}$ (H_2O) понизилась с 0,073 до $\approx 0,030 \text{ Дж/м}^2$. В другом эксперименте в воду введена масляная кислота ($\approx 10^{-3} \text{ моль/л}$) и величина $\sigma_{\text{ж,г}}$ (H_2O) понизилась на $\approx 0,0003 \text{ Дж/м}^2$. Сделайте вывод об эффективности добавок ПАВ.

- 9.39. Имеется набор стеклянных капилляров разного диаметра. Как и почему диаметр капилляров влияет на уровень подъема в них воды?

- 9.40. Стальной шарик радиусом 1,00 мм и плотностью $7,87 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ падает с постоянной скоростью $1,00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-1}$ в жидкости с плотностью $1,26 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Вычислите вязкость жидкости в сантипуазах (сП). Для вычислений используйте закон Стокса $v = 2gr^2(\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{ж}})/9\eta$, где v – скорость падения шарика в жидкости; r – радиус шарика; $\rho_{\text{тв}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотность шарика и жидкости соответственно; η – вязкость жидкости; g – ускорение силы тяжести, $g = 980,7 \text{ см}\cdot\text{с}^{-2}$. Вычисленную величину выразите также в Па·с.

- 9.41. Выделите на схеме кубической решетки (см. рис.9.5, в) элементарную ячейку. Определите число атомов, приходящихся на элементарную ячейку кубической решетки (составлена из атомов одного вида). Вычислите объем элементарной кубической решетки платины, для которой параметр $a = 3,9241 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

- 9.42. Проанализируйте структуру NaCl с позиций модели, основанной на плотнейшей упаковке шаров. Какой вид ионов целесообразно представить в форме шаров, составляющих плотнейшую упаковку, а какой – в форме частиц, заполняющих пустоты? В пустоты какого типа поступают ионы и какая доля пустот данного типа в решетке оказывается заселенной?
- 9.43. Структуру ReO_3 можно представить в форме трехмерной решетки, построенной вершиносвязанными октаэдрами (см. рис. 9.8, д). Состав каждого октаэдра – ReO_6 . Докажите, что решетка такого типа электронейтральна. Какой избыточный заряд будет приобретать каждый октаэдр TiO_6 , если решетку такого типа построить титано-кислородными октаэдрами?
- 9.44. Предскажите тип твердого тела для следующих веществ: $\text{CO}_{2(\text{к})}$, $\text{SiO}_{2(\text{к})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$, $\text{Na}_{(\text{к})}$, $\text{Xe}_{(\text{к})}$, $\text{CsCl}_{(\text{к})}$, $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$, $\text{NaOH}_{(\text{к})}$, $\text{Ge}_{(\text{к})}$, $\text{Cu}_{(\text{к})}$. Укажите типы связей в каждом из данных веществ.
- 9.45. Дан ряд веществ: $\text{KBr}_{(\text{к})}$, $\text{I}_{2(\text{к})}$, $\text{Au}_{(\text{к})}$, $\text{SiC}_{(\text{к})}$, $\text{Ag}_{(\text{к})}$. Выберите из этого ряда по одному веществу в качестве примера для иллюстрации таких свойств твердых тел, как высокая электропроводность, пластичность, хрупкость, твердость, летучесть.
- 9.46. Перечислены различные типы дефектов твердого тела: дефекты Шоттки; дефекты Френкеля; центры окраски (F -центры); краевые дислокации, винтовые дислокации; поверхностные винтовые дислокации; кристалл $\text{Ge}_{(\text{к})}$, допированный атомами As. Укажите, каким является каждый из перечисленных типов дефектов – точечным или протяженным, собственным или примесным.
- 9.47. Уравнение Юнга выражает баланс сил $\sigma_{\text{кр.г}}$, $\gamma_{\text{кр.ж}}$ и $\sigma_{\text{ж.г}}$. Сформулируйте условия, при которых можно добиться наилучшего смачивания поверхности твердого тела жидкостью и, наоборот, наихудшего. Используя $\cos\theta$ как меру смачивания поверхности твердого тела жидкостью, охарактеризуйте лиофильные и лиофобные поверхности.
- 9.48. На поверхности металл – водный раствор его соли возникает потенциал (абсолютный электродный потенциал). Представляет интерес величина этого потенциала при стандартных условиях: электрод из чистого металла, концентрация (активность) ионов металла в растворе 1,00 М, температура 298 К. Составьте уравнение полуреакции (см. раздел 3.9), лежащей в основе процесса возникновения потенциала на поверхности металла. Какого знака заряд приобретает поверхность металла, погруженного в очень разбавленный раствор его соли? Расположите в последовательности увеличения абсолютной величины потенциала следующие металлы: $\text{Cu}_{(\text{к})}$, $\text{Ag}_{(\text{к})}$, $\text{Fe}_{(\text{к})}$, $\text{Sn}_{(\text{к})}$, $\text{Mn}_{(\text{к})}$.
- 9.49. Твердые кристаллы обладают свойством анизотропии (см. раздел 9.6). Жидкости изотропны по свойствам. Дайте заключение об изотропии или анизотропии жидких кристаллов (см. рис. 9.18).
- 9.50. С помощью метода дифракции рентгеновского излучения на плоскостях кристалла можно вычислить значения межплоскостных расстояний d . Вычислите величины d , если при исследовании вещества LiMn_2O_4 (шпинель) на рентгенов-

ском дифрактометре установлено, что положительная дифракция наступает при следующих значениях 2θ : 18,78; 36,33; 44,12; 48,36; 58,33; 64,15; 67,28° и других. Излучение Cu (K_α), $\lambda = 0,154 \text{ нм}$.

- 9.51. $\beta\text{-MnO}_2$ при кристаллизации образует решетку типа рутила (см. рис. 9.21, δ). Вычислите число атомов Mn и O , приходящихся на одну элементарную ячейку решетки, и число формульных единиц, соответствующих одной элементарной ячейке.
- 9.52. Проанализируйте равновесие в двух системах: $\text{NaBr-KBr-H}_2\text{O}$ и $\text{NaBr-KCl-H}_2\text{O}$. В первой системе нет химических взаимодействий. Во второй системе существует взаимодействие, которое в условиях равновесия описывается уравнением $\text{NaBr} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KBr}$. Для каждой системы перечислите компоненты и рассчитайте число независимых компонентов.
- 9.53. Вычислите теплоту, соответствующую фазовому переходу $1000 \text{ г H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ в $\text{H}_2\text{O}_{(\text{л})}$ (лед). Энтальпия фазового перехода $\text{H}_2\text{O}_{(\text{л})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ равна $6,01 \text{ кДж/моль}$.
- 9.54. Вычислите давление пара воды при 50 и 115°C (в кухонной скороварке). $\Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ кДж/моль}$.
- 9.55. Что произойдет с водой, если некоторое ее количество поместить в термоизолированный герметический сосуд и непрерывно откачивать из сосуда пары воды? Для подготовки мотивированного ответа обратитесь к фазовой диаграмме воды.
- 9.56. Руководствуясь диаграммой плавкости первого типа, проследите изменение состава расплава и образующихся твердых фаз, если состав исходного расплава обогащен компонентом В (см. рис. 9.23, a).
- 9.57. Вычислите энергию взаимодействия между катионом K^+ и анионом Br^- в ацетоне.
- 9.58. Исходя из представлений о протонных и апротонных растворителях, проклассифицируйте следующие жидкости: $\text{HCN}_{(\text{ж})}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})}$, $\text{KCl}_{(\text{ж})}$ (расплав), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{ж})}$.
- 9.59. Вычислите изменение энтропии, происходящее при образовании воздуха путем смешения составляющих его газов. Основные газовые компоненты воздуха имеют следующие парциальные давления: $P_{\text{N}_2} = 0,782$, $P_{\text{O}_2} = 0,209$, $P_{\text{Ar}} = 0,009$, $P_{\text{CO}_2} = 0,0003 \text{ атм}$.
- 9.60. Процесс растворения $\text{NaCl}_{(\text{р})}$ в воде при комнатной температуре протекает самопроизвольно. Вычислите величину $\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaCl})$. Дайте качественную оценку величины $\Delta S_{\text{раств}}(\text{NaCl})$.
- 9.61. Вычислите растворимость $\text{CH}_4_{(\text{г})}$ в воде при 25 °C, если его парциальное давление в воздухе составляет 85 Па.

- 9.62. Как понизится давление пара воды в результате растворения в ней глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в количестве 5,0 г на 250,0 г H_2O при 25 °С. Давление пара над чистой водой при 25 °С равно 3,176 кПа.
- 9.63. Вычислите температуры кипения и замерзания раствора, приготовленного смешением 10,0 г мочевины $OC(NH_2)_2$ и 500,0 г H_2O при 25 °С.
- 9.64. Для определения молекулярной массы аскорбиновой кислоты (витамин С) применен криоскопический метод, основанный на измерении температуры замерзания раствора неэлектролита известной концентрации. Раствор, полученный смешением 0,300 г аскорбиновой кислоты и 25,0 г H_2O , имеет температуру замерзания -0,24 °С. Вычислите молекулярную массу аскорбиновой кислоты.
- 9.65. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 10,0 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 250,0 г H_2O при температуре 25 °С.
- 9.66. Вычислите величину коэффициента Вант-Гоффа i для раствора, содержащего 0,523 г K_2SO_4 и 100,00 г H_2O , если по результатам эксперимента установлено, что его температура замерзания равна -0,15 °С.
- 9.67. Определите, будет ли седиментационно устойчива дисперсная система, содержащая в воде частицы кварца диаметром 1 мкм при 20 °С. Плотность кварца 2,7 г/см³, вязкость воды при 20 °С равна $1 \cdot 10^{-3}$ кг/(м·с).
- 9.68. Частицы золя As_2S_3 имеют отрицательный заряд поверхности. Из числа указанных солей – Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $K_3(PO_4)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ – выберите ту, которая лучше других будет способствовать коагуляции золя.
- 9.69. Известны разные типы дисперсных систем: золи, гели, ксерогели, аэрозоли и другие. Отнесите к тому или иному типу дисперсных систем следующие вещества: молоко, животное масло, дым, воздух с капельками масла (при ингаляции), мутную воду, хлеб, раствор олеата натрия в воде, вспененный мыльный раствор, силикагель, набухшую в воде желатину.
- 9.70. Коллоиды играют важную роль в природной воде разных видов. В качестве коллоидов выступают как неживые вещества, так и живые организмы. Используя представления о свойствах коллоидных частиц, особенно их поверхности, опишите по возможности более подробно те процессы, которые могут протекать в воде с участием коллоидов.

Электрохимия

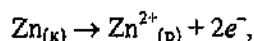
10.1. Окислительно-восстановительные реакции в электрохимических системах

Электрохимия изучает взаимное превращение химической и электрической форм энергии. Для превращения химической формы энергии в электрическую используют, например, гальванические элементы, а обратное превращение этих же форм энергии осуществляют в электролитических ячейках (при электролизе). В основе всех рассмотренных превращений энергии лежат окислительно-восстановительные реакции.

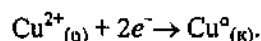
Каждая окислительно-восстановительная (редокс) реакция объединяет две редокс-пары, включающие в себя восстановленную форму Red и окислительную форму Ox вещества (см. раздел 3.9):



Одну редокс-пару составляют две формы цинка: $\text{Zn}_{(к)}$ – восстановленная форма, и $\text{Zn}^{2+}_{(р)}$ – окисленная форма, а другую – две формы меди: $\text{Cu}^{2+}_{(р)}$ – окисленная форма, и $\text{Cu}_{(к)}$ – восстановленная форма. Превращения, происходящие в редокс-парах, выражают в виде полуреакций. В ходе одной из них происходит окисление цинка:

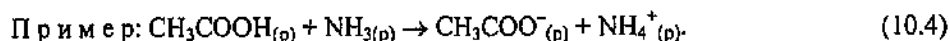


а в ходе другой – восстановление меди:

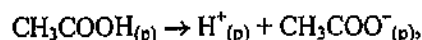


В целом при окислительно-восстановительной реакции осуществляется передача электронов e^- от одной редокс-пары к другой. Однако в суммарном уравнении реакции электроны не значатся, они проявляются только в полуреакциях.

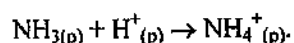
Формально существует аналогия между окислительно-восстановительными и кислотно-основными реакциями. Каждая кислотно-основная (протолитическая) реакция также объединяет две протолитические пары, включающие в себя кислоту А и основание В:



Полуреакции выражают отдачу протона (H^+):



и присоединение протона:



В суммарном уравнении реакции протон также не значится, он проявляется только в полуреакциях.

Движущая сила реакций обоих типов имеет одинаковую природу. Ее можно выразить через энергию Гиббса системы. Если $\Delta G < 0$, то реакция идет самопроизвольно в прямом направлении. Для наглядности можно представить, что при окислительно-восстановительной реакции проявляется конкуренция двух редокс-пар за электрон, а при кислотно-основных реакциях – двух протолитических пар за протон.

Теперь представим себе, что полуреакции осуществляются в отдельных сосудах (ячейках). Общая реакция будет протекать в том случае, когда обеспечивается обмен между полуреакциями в одном случае электронами или в другом – протонами. При этом каждая ячейка, в которой протекает полуреакция, может рассматриваться как самопроизвольная система и в ней не должен нарушаться баланс зарядов. Если, например, из одной ячейки в другую передаются электроны, то в противоположном направлении также должны двигаться отрицательные частицы – анионы. Следовательно, электрическая цепь должна быть замкнута. Напоминаем, что эта проблема не ощущается в том случае, когда обе полуреакции протекают в одном сосуде.

Обсудим более подробно проблему создания замкнутой электрической цепи. Растворы обладают ионной проводимостью и относятся к *проводникам второго рода*. Если растворы двух видов находятся в разных ячейках, то они могут иметь непосредственный контакт друг с другом. Чтобы растворы не смешивались, между ними устанавливают мембрану, проницаемую только для ионов. Другой вариант контакта – соединение с помощью *солевого мостика*, который представляет собой трубку, заполненную раствором, обычно KCl. Ионы $K^+_{(p)}$ и $Cl^-_{(p)}$ обладают хорошей (и одинаковой) подвижностью в водном растворе. Чтобы раствор из трубки не выливался, концы трубки перекрывают мембранами или в раствор добавляют гелеобразующее вещество, например агар-агар. Таким путем создается внутренняя часть электрической цепи, которая включает в себя только проводники второго рода.

Для создания внешней части цепи в растворы нужно поместить электроды и соединить их *проводником первого рода*, обычно металлом, который проводит электроны. Проводники подобного типа с высокой проводимостью для протонов пока отсутствуют, и возможность преобразования химической формы энергии кислотно-основных реакций в электрическую в устройстве источника энергии не реализована.

Электроды являются важной составной частью электрохимических цепей. Они представляют собой проводники первого рода, осуществляют обмен электронами

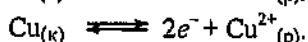
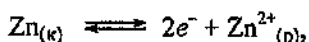
между редокс-парами, разделенными по разным ячейкам, и при этом обеспечивают прохождение электронов через внешнюю часть электрической цепи, или, как часто говорят, через внешнюю цепь.

Ограничимся рассмотрением лишь некоторых типов электродов.

Металлические электроды, обратимые относительно катионов. Их иногда называют также активными электродами, поскольку они сами являются компонентами редокс-пар:



Пр и м е р ы:



Механизм образования электрического потенциала на поверхности металла, помещенного в воду или в раствор соли металла, уже был рассмотрен нами в связи с обсуждением свойств поверхности твердых тел (см. раздел 9.1).

Газовые электроды. Примером может быть водородный электрод. Его основой является платиновая пластинка, поверхность которой активирована за счет нанесения тонкодисперсной платины (платиновой черни). Пластинку помещают в раствор кислоты (H_2SO_4 , HCl) со стандартной концентрацией ионов H_3O^+ (1 М). Через раствор пропускают (барботируют) $H_{2(г)}$ при $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$ (стандартное давление). Пластинка платины насыщается с поверхности водородом и ведет себя как водородный обратимый электрод:



Металлические активные электроды и газовые электроды относят к *электродам первого рода*. В потенциалоопределяющих реакциях на каждом из двух электродов участвует только один вид ионов.

Каломельный электрод. Состоит из $Hg_{(ж)}$, покрытой пастой, содержащей Hg_2Cl_2 (каломель) в 1 М растворе KCl . Потенциал определяет реакция



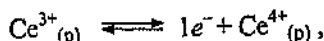
Hg_2Cl_2 является малорастворимым соединением и в данной системе образует насыщенный раствор, концентрация которого остается постоянной (при постоянной концентрации ионов Cl^-).

Каломельный электрод относят к *электродам второго рода*. Потенциал определяется равновесием как катионов, так и анионов. В равновесии участвуют металл, его малорастворимое соединение (Hg_2Cl_2) и ионы в растворе.

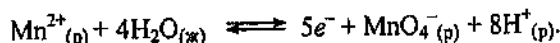
Окислительно-восстановительные, или инертные, электроды (платина, золото, графит), не являющиеся компонентами редокс-пар. Если такой электрод погрузить в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления, образующие редокс-пару, то при установлении равновесного состояния электрод принимает определенный потенциал, т.к. он обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции. Потенциалоопределяющей становится реакция



Примером является любая окислительно-восстановительная реакция. В ней могут участвовать только ионы, составляющие редокс-пару:



или также и дополнительные ионы:



Имея представление о составных частях электрохимических систем, составим схему одной из электрохимических цепей — гальванического элемента. Простейшим из них является гальванический элемент Даниэля — Якоби (рис.10.1, а). Цинковый электрод опущен в раствор ZnSO_4 (1 M), а медный электрод — в раствор CuSO_4 (1 M). Растворы соединены мембраной, пропускающей ионы. Во внешнюю цепь включен вольтметр.

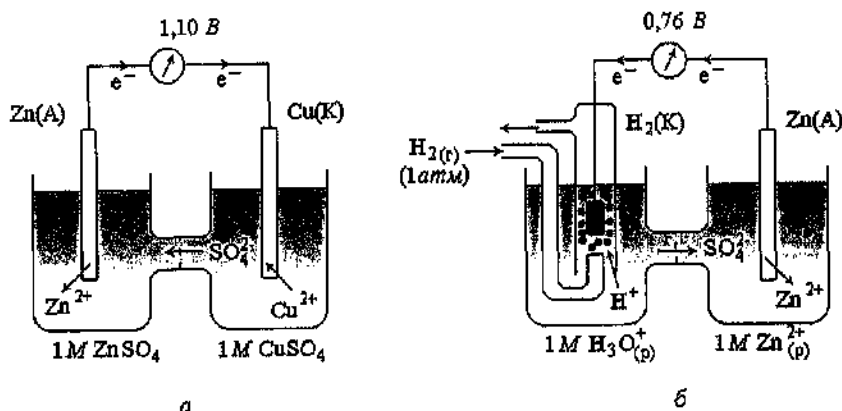
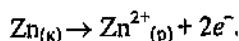
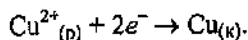


Рис.10.1. Схемы гальванических элементов: а — $\text{Zn}_{(к)} | \text{Zn}^{2+}_{(p)} || \text{Cu}^{2+}_{(p)} | \text{Cu}_{(к)}$;
б — $\text{Pt}, \text{H}_{2(g)} | \text{H}_3\text{O}^+_{(p)} || \text{Zn}^{2+}_{(p)} | \text{Zn}_{(к)}$

Цинк имеет более высокую тенденцию отдавать электроны, чем медь, и электроны будут перетекать с цинкового электрода на медный. За счет ухода электронов с цинкового электрода некоторое количество ионов Zn^{2+} переходит в раствор. Осуществляется полуреакция окисления



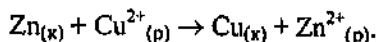
Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется **анодом**. Электроны поступают на медный электрод, на поверхности которого осуществляется полуреакция восстановления



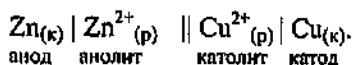
Электрод, на котором происходит процесс восстановления, называется **катодом**.

Протекающие на электродах потенциалобразующие полуреакции называются **электродными процессами**.

В целом в гальваническом элементе осуществляется окислительно-восстановительная реакция



Схематическое обозначение данного гальванического элемента



Одной вертикальной чертой обозначают межфазную границу металл – раствор, двумя вертикальными чертами – проницаемую для ионов границу раздела между двумя растворами.

На рис. 10.1, б приведена схема водородно-цинкового гальванического элемента. Он будет рассмотрен в следующем разделе.

10.2. Стандартные электродные потенциалы и электродвижущая сила гальванического элемента

На границе раздела фаз металл – раствор образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала (см. рис. 9.17). Его величина определяется способностью металла к ионизации и энергетическими характеристиками, связанными с выходом катионов из твердого тела и их гидратацией в растворе. Величины скачков потенциалов на границе раздела фаз не поддаются экспериментальному определению. Однако легко может быть измерено напряжение гальванического элемента, т.е. электрохимической цепи, включающей в себя два электрода. Учитывая неизбежность такого подхода, было решено определять потенциалы любых электродов, измеряя ЭДС гальванических элементов, в которых второй электрод один и тот же. В качестве такого электрода сравнения был выбран **стандартный водородный электрод** (см. раздел 10.1). Потенциал стандартного водородного электрода приняли равным нулю, а измеренное значение ЭДС – в качестве стандартного электродного потенциала для электрода, который включен в гальванический элемент.

Таким образом, **стандартный электродный потенциал** φ° (единица – вольт, В) есть ЭДС гальванического элемента, содержащего в качестве электрода сравнения стандартный водородный электрод, а в качестве другого электрода – измеряемый электрод, при концентрациях (точнее активностях) всех участников окислительно-восстановительной реакции, равных единице, и температуре 298 К.

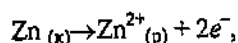
Схема гальванического элемента, включающего в себя стандартный водородный электрод, показана на рис. 10.1, б.

Следует отметить, что если при измерении ЭДС гальванического элемента во внешней цепи пойдет ток, то произойдет поляризация электродов и величина ЭДС в той или иной мере уменьшится. Чтобы избежать поляризации, используют компенсационную схему измерения ЭДС. Напряжение гальванического элемента уравновешивают за счет другого источника тока так, чтобы ток в цепи

прекратился. Поскольку в этих условиях ЭДС гальванического элемента уравнивается равной по величине, но противоположной по знаку ЭДС внешнего источника тока, которую легко измерить, то ее значение и принимают в качестве измеряемой величины.

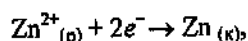
Со стандартным водородным электродом трудно работать, в настоящее время он в экспериментальной практике почти не используется. В качестве электрода сравнения часто применяют каломельный электрод (см. раздел 10.1), потенциал которого измерен относительно стандартного водородного электрода и характеризуется высокой стабильностью ($\varphi^\circ = 0,2438 \text{ В}$). Значения стандартных электродных потенциалов всех других электродов также определяются относительно нулевого уровня, задаваемого стандартным водородным электродом, т.е. используется «водородная шкала» потенциалов.

Направление электродного процесса на измеряемом электроде имеет значение при определении электродного потенциала. Так, для полуреакции



которая выражает процесс окисления, $\varphi^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,76 \text{ В}$.

Если полуреакция протекает в обратном направлении:



то она выражает процесс восстановления и $\varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$.

Из приведенных значений следует, что электродный потенциал для полуреакции окисления равен электродному потенциалу для обратной полуреакции (восстановления), взятому с противоположным знаком.

Несмотря на то, что электродный потенциал измеряют в условиях равновесия реакции



стандартный электродный потенциал всегда относят к электродным полуреакциям восстановления (восстановительный потенциал), что отражено в форме записи $\varphi^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}}$.

В тех случаях, когда значение электродного потенциала приводится для реакции окисления, будем использовать запись



Электродные потенциалы относятся к категории интенсивных свойств, и их величина не зависит ни от количества вещества, участвующего в полуреакции, ни от числа электронов, указанных в уравнении полуреакции. Но на величину потенциалов влияют концентрации веществ, парциальные давления газов и температура. Значения φ° справедливы только при стандартных условиях.

Значения стандартных электродных (восстановительных) потенциалов для различных электродных процессов приведены в табл. 10.1.

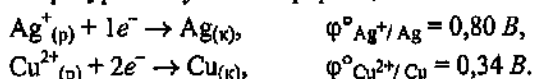
Гальванический элемент сочетает два электродных процесса. Зная значения φ° для каждого из них, легко можно определить, какой из них является анодным, а какой

Т а б л и ц а 10.1. Стандартные электродные (восстановительные) потенциалы металлов в водном растворе при 298 К (P = 1 атм, c_{Me^{III}} = 1M)

Электрод	Электродная реакция	$\varphi^0, В$
Li ⁺ Li	Li ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Li _(к)	-3,045
K ⁺ K	K ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ K _(к)	-2,925
Rb ⁺ Rb	Rb ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Rb _(к)	-2,925
Cs ⁺ Cs	Cs ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Cs _(к)	-2,923
Ra ²⁺ Ra	Ra ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Ra _(к)	-2,916
Ba ²⁺ Ba	Ba ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Ba _(к)	-2,906
Sr ²⁺ Sr	Sr ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Sr _(к)	-2,888
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Ca _(к)	-2,866
Na ⁺ Na	Na ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Na _(к)	-2,714
Ac ³⁺ Ac	Ac ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Ac _(к)	-2,6
La ³⁺ La	La ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ La _(к)	-2,522
Ce ³⁺ Ce	Ce ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Ce _(к)	-2,483
Y ³⁺ Y	Y ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Y _(к)	-2,372
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Mg _(к)	-2,363
Sc ³⁺ Sc	Sc ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Sc _(к)	-2,077
Be ²⁺ Be	Be ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Be _(к)	-1,847
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Al _(к)	-1,662
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Mn _(к)	-1,180
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Zn _(к)	-0,7628
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Cr _(к)	-0,744
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt	Cr ³⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Cr ²⁺ _(р)	-0,408
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Cd _(к)	-0,403
Tl ⁺ Tl	Tl ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Tl _(к)	-0,337
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 _(белое)	-0,136
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Pb _(к)	-0,126
H ⁺ H _{2(г)} , Pt	2H ⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ H _{2(г)}	±0,000
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt	Sn ⁴⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺ _(р)	+0,15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pt	Cu ²⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Cu ⁺ _(р)	+0,153
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Cu _(к)	+0,337
Cu ⁺ Cu	Cu ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Cu _(к)	+0,521
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺ _(р)	+0,771
Hg ₂ ²⁺ Hg	Hg ₂ ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ 2Hg _(к)	+0,788
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Ag _(к)	+0,799
Rh ³⁺ Rh	Rh ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Rh _(к)	+0,80
Hg ₂ ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ Pt	2Hg ₂ ²⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺ _(р)	+0,920
Tl ³⁺ , Tl ⁺ Pt	Tl ³⁺ _(р) + 2e ⁻ ⇌ Tl ⁺ _(р)	+1,25
Au ³⁺ Au	Au ³⁺ _(р) + 3e ⁻ ⇌ Au _(к)	+1,498
Au ⁺ Au	Au ⁺ _(р) + e ⁻ ⇌ Au _(к)	+1,691

катодным процессом. Для анодного процесса электродный потенциал должен быть более отрицательным, чем для катодного.

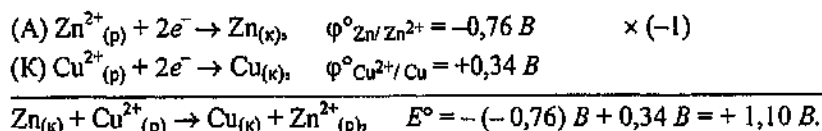
Пример: в гальваническом элементе два электрода – $\text{Ag}_{(p)}$ и $\text{Cu}_{(к)}$. Из справочной литературы получаем информацию:



Более отрицательный (менее положительный) потенциал φ° у второй полуреакции, и, следовательно, она выражает анодный процесс. Медный электрод, на котором протекает эта полуреакция, является анодом. Соответственно серебряный электрод будет работать как катод.

Электродвижущая сила гальванического элемента E° (В). Ее вычисляют, используя стандартные электродные потенциалы полуреакций.

Так, для элемента Даниэля – Якоби составим полуреакции для процессов восстановления и выпишем значения φ° :

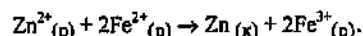


Символы в скобках: (А) и (К), обозначают анод и катод соответственно.

Полуреакции записаны так, что их направление соответствует процессу восстановления. Но при суммировании полуреакций потребовалось поменять направление первой из них на противоположное и соответственно изменить знак электродного потенциала на обратный при вычислении величины E° . Обобщая этот результат, можно записать, что

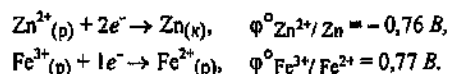
$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{катод}} - \varphi^{\circ}_{\text{анод}} \quad (10.11)$$

Пример 10.1. Допустим, что в гальваническом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция

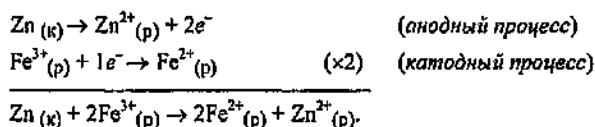


В качестве окислительно-восстановительного электрода взята платиновая пластинка. Определим анодный и катодный процессы, ЭДС гальванического элемента при стандартных условиях и направление окислительно-восстановительной реакции, дадим условное обозначение гальванического элемента.

Решение. Составим полуреакции процессов восстановления и выпишем из справочной литературы соответствующие им значения φ° :



Поскольку потенциал $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ более отрицательный по сравнению с $\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, то первая полуреакция будет протекать как анодный процесс, т.е. в сторону процесса окисления, а вторая – как катодный процесс, т.е. в сторону процесса восстановления. Запишем полуреакции так, как они протекают в гальваническом элементе, и просуммируем:



ЭДС гальванического элемента определим, используя соотношение (10.11):

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ} \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}(\text{катод}) - \varphi^{\circ} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{анод}) = 0,77 \text{ В} - (-0,76) \text{ В} = 1,53 \text{ В}.$$

ЭДС имеет положительное значение, и, следовательно, реакция будет протекать самопроизвольно в обратном направлении по сравнению с уравнением, заданным в условии задачи.

Условное обозначение гальванического элемента:



Комментарий. Электродные потенциалы являются интенсивным свойством и при вычислении величины E° они суммируются независимо от числа электронов, участвующих в полуреакциях.

Взаимосвязь между ЭДС и константой равновесия окислительно-восстановительной реакции. В гальваническом элементе вырабатывается энергия, которую можно превратить в работу. Для того чтобы заряд переместить от одной точки к другой, необходима разность электрических потенциалов (электродвижущая сила) между этими точками. Зная значения этих величин, можно вычислить работу:

работа = заряд · разность потенциалов,

или с учетом единиц этих величин

джоули (Дж) = кулоны (Кл) · вольты (В).

При этом известно, что $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В}$.

Заряд 1 моль e^{-} выражается числом Фарадея F . $F = 96485 \text{ Кл/моль } e^{-}$.

Число Фарадея легко вычислить, зная заряд электрона, который равен $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл/} e^{-}$. Тогда $F = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл/} e^{-} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} e^{-}/\text{моль } e^{-} = 96470 \text{ Кл/моль } e^{-}$. При расчете использовано число Авогадро, которое применительно к одному молю электронов составляет $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} e^{-}/\text{моль } e^{-}$.

Для работы переноса электронов справедливо уравнение

$$\omega_{\text{макс}} = -q\Delta E = -nFE^{\circ}, \quad (10.12)$$

где $\omega_{\text{макс}}$ — максимальная работа, Дж; q — заряд перемещаемых электронов, Кл; n — число молей электронов, моль e^{-} ; F — постоянная Фарадея, Кл/моль e^{-} ; E° — стандартная ЭДС, В (или Дж/Кл).

Величину $\omega_{\text{макс}}$ можно вычислить, если использовать ЭДС, определенную в условиях термодинамической обратимости процесса (см. раздел 5.1). Применительно к гальваническому элементу это означает, что ЭДС измеряют при отсутствии тока во внешней цепи (см. раздел 10.1).

Поскольку электрохимическая система, т.е. гальванический элемент, работает только при положительном значении ЭДС ($E > 0$), то работа будет иметь отрицательный знак. Это означает, что самопроизвольный процесс возможен, если электрохимическая система совершает работу против окружающей среды, а энергия системы при этом понижается. Из уравнения (10.12) следует также, что с увеличением значения E возрастает $\omega_{\text{макс}}$, которую можно получить в термодинамически обратимом процессе. При $E = 0$ наступает равновесие и самопроизвольный процесс протекать не может.

С другой стороны, нам известно (см. раздел 5.8), что энергия Гиббса также характеризует протекание самопроизвольных процессов, которые возможны при понижении энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Равновесие наступает при $\Delta G = 0$.

Таким образом, между ΔG и E существует, по крайней мере, пропорциональная зависимость:

$$\Delta G \propto -E.$$

Такая пропорциональность подтверждена, и показано, что справедливо уравнение

$$\Delta G = -nFE \quad (10.13)$$

или для системы в стандартном состоянии

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ, \quad (10.14)$$

где ΔG° – стандартная энергия Гиббса; n – число электронов, участвующих в обмене между полуреакциями; E – ЭДС гальванического элемента в нестандартных условиях.

Если n принимают как безмерную величину, то постоянная Фарадея F имеет единицу Кл (вместо Кл/моль e^-).

Ранее (см. уравнение (5.18)) рассматривалась зависимость

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

где K – константа равновесия.

Подставим это выражение в уравнение (10.14):

$$RT \ln K = nFE^\circ. \quad (10.15)$$

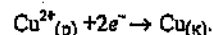
Полученное уравнение можно представить также в форме

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K. \quad (10.16)$$

Уравнения (10.15) и (10.16) широко используются для практических расчетов.

Пример 10.2. Определим максимальную работу гальванического элемента $\text{Zn}_{(к)} | \text{Zn}^{2+}_{(р)} || \text{Cu}^{2+}_{(р)} | \text{Cu}_{(к)}$, совершаемую при выделении на катоде 31,78 г меди; $E^\circ = 1,10 \text{ В}$.

Решение. Составим полуреакцию:



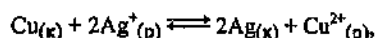
Согласно уравнению полуреакции для выделения 1 моль Cu требуется 2 моль e^- .

Для решения используем уравнение (10.12).

$$\begin{aligned} \omega_{\text{мекс}} &= -nFE^\circ = \frac{31,78 \text{ г Cu}}{63,55 \text{ г Cu / 1 моль Cu}} \cdot \frac{2 \text{ моль } e^-}{1 \text{ моль Cu}} \times \\ &\times 96500 \text{ Кл / моль } e^- \cdot 1,10 \text{ В} \cdot \frac{1 \text{ Дж}}{1 \text{ В} \cdot 1 \text{ Кл}} = -1,06 \cdot 10^3 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

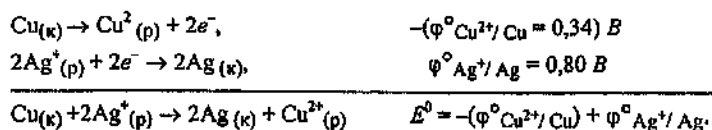
Комментарий. Фактор пересчета 1 Дж/(1 В·1 Кл) ввели, чтобы изменить единицы измерения ЭДС.

Пример 10.3. Используя значения стандартных электродных потенциалов для реакции



вычислим для нее величины ΔG° и K_c .

Решение. Составим уравнения полуреакций и выпишем для них значения стандартных электродных потенциалов:



Вычислим значение E° :

$$E^\circ = (\varphi^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}) + \varphi^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -0,34 \text{ В} + 0,80 \text{ В} = 0,46 \text{ В}.$$

Используя уравнение (10.14), вычислим величину ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \text{ моль } e^- \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль } e^-} \cdot 0,46 \text{ В} \cdot \frac{1 \text{ Дж}}{1 \text{ В} \cdot 1 \text{ Кл}} = -115800 \text{ Дж} = -120 \text{ кДж}.$$

Вычислим величину K_c по уравнению (5.18):

$$\ln K_c = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{(-120) \text{ кДж}}{0,0831 \text{ кДж/К} \cdot 298 \text{ К}} = -4,8 \quad \text{или} \quad \log K_c = \ln K_c \cdot 2,3 = -11,0.$$

Отсюда $K_c = 10^{11,0}$.

Комментарий: 1. Уравнение первой полуреакции составлено для процесса окисления, и знак электродного потенциала изменен на противоположный. Это позволило вычислить величину E° сложением значений $-(\varphi^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}})$ и $\varphi^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$.

2. $R = 8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$. При расчете использовано значение $0,0831 \text{ кДж/К}$. Во-первых, введен фактор пересчета 1 кДж/1000 Дж , во-вторых, принятая в расчете величина заранее приведена к 1 моль вещества, поэтому величина R также приведена к 1 моль вещества.

10.3. Зависимость электродвижущей силы от концентрации. Уравнение Нернста

В стандартном состоянии, когда концентрации растворенных веществ не равны 1 М (парциальные давления газов также отличаются от 1 атм), взаимосвязь между энергией Гиббса ΔG и отношением произведений концентраций веществ – участников реакции, выражаемым величиной Q , определяется уравнением (5.14):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q.$$

Согласно уравнениям (10.13) и (10.14)

$$\Delta G = -nFE \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Подставим эти выражения в уравнение (5.14) и получим

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q.$$

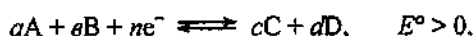
Разделим все члены этого уравнения на выражение $(-nF)$ и приведем его к виду

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (10.17 \text{ а})$$

или

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} Q. \quad (10.17 \text{ б})$$

Полученное уравнение называется *уравнением Нернста*. Для окислительно-восстановительной реакции



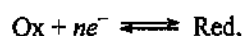
уравнение (10.17, а) запишется в форме

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

или

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}.$$

Для электродной реакции, в которой участвует одно и то же вещество в окисленной и восстановленной формах



уравнение Нернста приобретает вид

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

или

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}.$$

Результаты расчетов не зависят от вида уравнения. Уравнение Нернста позволяет вычислить величину E , т.е. ЭДС гальванического элемента, при произвольных (не-стандартных) концентрациях веществ, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. Отношение произведений концентраций веществ в начальный или любой текущий момент реакции представлено в уравнении величиной Q . В уравнение входит также величина E° (стандартная ЭДС), которую вычисляют для стандартного состояния системы по обычной методике (см. раздел 10.2).

В зависимости от отношения Q величина E окислительно-восстановительной реакции может как увеличиваться, так и уменьшаться. Так, при $Q < 1$ (с учетом отрицательного знака $-\ln Q$) величина E увеличивается по сравнению с E° . Упрощенно мож-

но сказать, что в реакционной смеси реагенты превалируют над продуктами реакции и свободная энергия системы возрастает. Если $Q > 1$, то приходим к обратному выводу. При $Q = 1$, когда концентрации всех веществ равны единице, т.е. при стандартных условиях, $E = \frac{RT}{nF} \ln K$ или $E = E^\circ$.

В ходе окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе расходуются реагенты и накапливаются продукты реакции, что приводит к росту величины Q . Соответственно уменьшается величина E , которая до начала реакции имела максимальное значение. В конечном итоге наступает момент, когда $\ln K = \ln Q$. В этих условиях $E = 0$. Гальванический элемент прекращает работу. Уровень энергии Гиббса становится одинаковым в обеих его ячейках.

Уравнение Нернста часто используют для расчетов в более удобной форме, когда заранее подставляют в него постоянные величины:

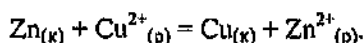
$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль } e^-) \cdot 298 \text{ К}}{n \cdot 96485 \text{ Дж/(В} \cdot \text{моль } e^-)} \cdot \ln Q = \\ &= E^\circ - \frac{0,0257 \text{ В}}{n} \ln Q. \end{aligned} \quad (10.18)$$

Если натуральный логарифм заменить десятичным, то получим

$$E = E^\circ - \frac{0,0590 \text{ В}}{n} \log Q. \quad (10.19)$$

Обращаем внимание на то, что уравнение (10.19) может быть использовано только для электрохимических систем, работающих при $T = 298 \text{ К}$.

Рассмотрим конкретную окислительно-восстановительную реакцию при нестандартном состоянии реагентов и продуктов реакции.



Как было показано ранее (см. раздел 10.2), для этой реакции величина $E^\circ > 0$ и она протекает в прямом направлении.

Введем в уравнение (10.19) концентрации ионов, участвующих в данной реакции:

$$E = E^\circ - \frac{0,0590}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]},$$

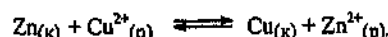
где отношение $Q = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$ может принимать любые произвольные значения. Допустим, что $Q < 1$. Это означает, что в реакционной смеси содержится больше реагента (ионы Cu^{2+}), чем продукта реакции (ионы Zn^{2+}). Величина $\log Q$ будет отрицательной, но с учетом знака «-» перед данным членом уравнения величина E превышает величину E° . Это означает, что в заданных условиях реакция будет иметь более выраженную тенденцию идти в прямом направлении, чем при стандартных концентрациях ионов.

Пример 10.4. Определим ЭДС гальванического элемента



при $T = 298 \text{ K}$. $E^{\circ} = 1,10 \text{ В}$.

Решение. В гальваническом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция



Вычислим величину Q для этой реакции, используя концентрации веществ, заданные в условии задачи:

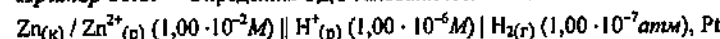
$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}} = 1,00 \cdot 10^{-4}.$$

Подставим значение Q в уравнение (11.19) и вычислим величину E :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0590}{n} \log Q = 1,10 \text{ В} - \frac{0,0590}{2} \log(1,00 \cdot 10^{-4}) = 1,10 \text{ В} + 0,12 \text{ В} = 1,22 \text{ В}.$$

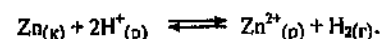
Ответ: $E = 1,22 \text{ В}$. При $Q < 1$ величина $E > E^{\circ}$.

Пример 10.5. Определим ЭДС гальванического элемента



при $T = 298 \text{ K}$. $E^{\circ} = 0,76 \text{ В}$.

Решение. Составим уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе:



Составим выражение отношения Q и вычислим его величину:

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^{+}]^2} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 1,00 \cdot 10^{-7}}{(1,00 \cdot 10^{-6})^2} = 1,00 \cdot 10^3.$$

Вычислим величину E .

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0590}{n} \log Q = 0,76 \text{ В} - \frac{0,0590}{2} \cdot \log(1,00 \cdot 10^3) = 0,76 \text{ В} - 0,09 \text{ В} = 0,67 \text{ В}.$$

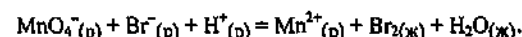
Ответ: $E = 0,67 \text{ В}$. В заданных условиях $Q > 1$ и $E < E^{\circ}$.

Пример 10.6. Вычислим ЭДС окислительно-восстановительной реакции

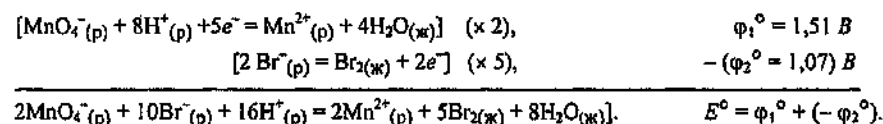


при следующих концентрациях веществ: $[\text{KMnO}_4] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{KBr}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ и $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,50 \text{ M}$.

Решение. Составим сокращенное ионное уравнение реакции (см. раздел 3.9):



Составим и сбалансируем уравнения полуреакций. Выпишем для них значения φ° .



Вычислим значение стандартной ЭДС реакции.

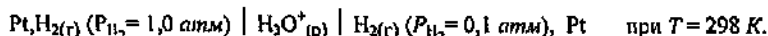
$$E^{\circ} = \varphi_1^{\circ} + (-\varphi_2^{\circ}) = 1,51 \text{ В} - 1,07 \text{ В} = 0,44 \text{ В}.$$

Используя уравнение Нернста, вычислим значение E при заданных концентрациях веществ:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0590}{n} \log Q = 0,76 \text{ В} - \frac{0,0590}{n} \cdot \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Br}^-]^{10} [\text{H}^+]^{16}} \right) = 0,44 \text{ В} - \\ - \frac{0,0590 \text{ В}}{10} \log \left(\frac{(2,0 \cdot 10^{-1})^2}{(1,0 \cdot 10^{-2})^2 (1,0 \cdot 10^{-2})^{10} (1,0)^{16}} \right) = 0,44 \text{ В} - \frac{0,0590 \text{ В}}{10} \log(4,0 \cdot 10^6) = \\ = 0,44 \text{ В} - 0,13 \text{ В} = 0,31 \text{ В}.$$

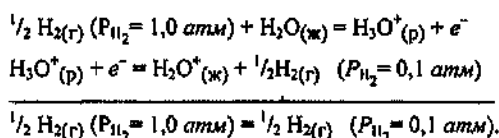
Комментарий. Окислительно-восстановительная реакция протекает в гетерогенной системе. Ее фазы – раствор и $\text{Br}_2(\text{ж})$. $\text{Br}_2(\text{ж})$ представляет собой индивидуальное (чистое) вещество и не является компонентом раствора. В выражение Q это вещество не входит. Вода является компонентом раствора, но ее концентрация в ходе реакции почти не изменяется. Ее также не включают в выражение Q .

Пример 10.7. Определим ЭДС гальванического элемента



Решение. Гальванический элемент включает в себя два водородных электрода, которые работают при разных давлениях P_{H_2} . Раствор кислоты общий, и концентрация ионов H_3O^+ не имеет значения. Такой гальванический элемент называется *концентрационным элементом (без переноса)*.

Рассмотрим электродные процессы. Способность отдавать ионы H_3O^+ в раствор больше у того электрода, где выше давление P_{H_2} . Отсюда электродные процессы имеют вид



Для концентрационного элемента $E^{\circ} = 0$, т.к. в стандартных условиях на обоих электродах $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ атм}$. Отсюда ЭДС концентрационного элемента

$$E = - \frac{0,0590}{n} \log Q = - \frac{0,0590 \text{ В}}{1} \cdot \log \frac{0,1}{1,0} = 0,06 \text{ В}.$$

Ответ: $E = 0,06 \text{ В}$.

Комментарий. Окислительно-восстановительная реакция протекает при $Q < 1$. Поэтому в числитель включают меньшее значение P_{H_2} , а в знаменатель – большее.

Существуют концентрационные элементы с переносом, у которых различаются концентрации электролитов в разных ячейках элемента, а ячейки разделены мембраной, проницаемой для ионов. На границе раздела растворов (мембрана) возникает перепад концентраций ионов и происходит диффузионный перенос ионов, вплоть до выравнивания их концентраций в обоих растворах. В элементе появляется диффузионный потенциал. Вычисление ЭДС такого гальванического элемента осложняется тем, что в диффузионном переносе участвуют как катионы, так и анионы, причем каждому виду ионов свойственна своя доля в переносе электричества. Иначе говорят: у ионов разные числа переноса. Если подвижности катиона и аниона одинаковы, то диффузионный потенциал равен нулю.

10.4. Таблица стандартных потенциалов. Ряд напряжений

В справочной литературе приводятся значения стандартных потенциалов для широкого круга полуреакций. Обобщим информацию, касающуюся этих величин.

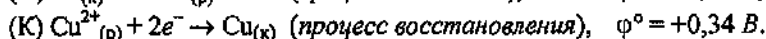
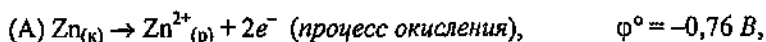
Стандартные потенциалы – это по существу значения ЭДС гальванических элементов, состоящих из данного электрода в растворе соли с концентрацией ионов, равной 1,0 М, и стандартного водородного электрода при $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$ и $[H_3O^+] = 1,0 \text{ М}$.

Но в водных растворах ионы взаимодействуют с молекулами воды, а также между собой, и их действующая концентрация оказывается ниже фактической. Поэтому при выполнении термодинамических расчетов вместо фактических концентраций используют некоторые «эффективные концентрации», которые называют **активностями**. Приведенные в таблицах значения φ° определены при условии, что активности ионов в растворах равны единице. Далее мы будем иметь это в виду, но пока сохраним концентрационный подход как при обсуждении теоретического материала, так и при решении практических задач.

Для различных электродных процессов величины φ° могут иметь как положительные, так и отрицательные знаки. Это связано с тем, что в гальваническом элементе, включающем в себя стандартный водородный электрод и второй электрод, потенциал которого измеряют, любой из двух электродов может быть либо анодом, либо катодом. Все зависит от относительной способности редокс-пар отдавать или присоединять электроны.

Существует договоренность считать потенциал положительным для процесса восстановления и отрицательным – для процесса окисления.

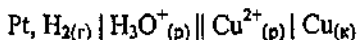
Так, в гальваническом элементе Даниэля – Якоби



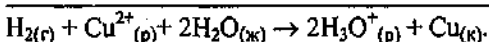
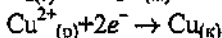
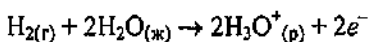
Как видим, знаки потенциалов разные и соответствуют изложенному выше правилу.

Было принято еще одно соглашение. Условились при составлении цепи гальванического элемента водородный электрод располагать слева, а металлический электрод, включая окислительно-восстановительный (см. раздел 10.1), – справа. Это также позволяет определить не только величину, но и знак измеряемого потенциала φ° .

Так, в гальваническом элементе

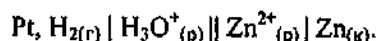


окислительно-восстановительная реакция имеет следующее направление:

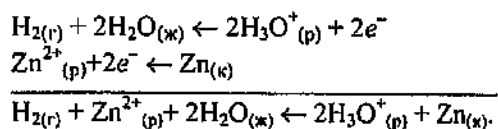


Фактическая реакция идет так, как указано в уравнении, и, следовательно, $E^\circ > 0$ и измеренный потенциал $\varphi^\circ_{\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}} > 0$, т.е. имеет положительный знак.

Порядок расположения электродов в цепи сохраняют и для гальванического элемента



Но в этом случае направление окислительно-восстановительной реакции оказывается обратным:



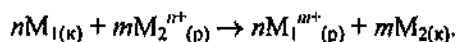
Для такой реакции $E^\circ < 0$ и измеренному потенциалу $\varphi^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ также приписывают отрицательный знак.

Измеренные величины ЭДС являются стандартными электродными потенциалами металлов или, в случае окислительно-восстановительных электродов, любых других редокс-пар.

Результаты измерений представляют в форме табл. 10.1. (далее см. прилож. 15). В таблице все полуреакции приводятся для процессов восстановления и указываются соответствующие им значения стандартных электродных (восстановительных) потенциалов.

С помощью таблицы может быть составлен ряд, который начинается с полуреакций, характеризующихся самыми отрицательными электродными потенциалами, далее они располагаются в последовательности роста электродных потенциалов, т.е. в последовательности уменьшения восстановительных и увеличения окислительных свойств элементов. Такой ряд называют рядом стандартных потенциалов или *рядом напряжений*, поскольку любой потенциал есть напряжение гальванического элемента, используемого при измерении электродного потенциала.

При составлении ряда напряжений нередко ограничиваются только металлами. Он удобен для быстрой оценки возможности одного металла вытеснять другой металл из раствора согласно уравнению окислительно-восстановительной реакции



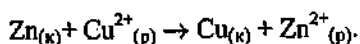
Направление и полнота прохождения реакции определяются знаком и величиной E° , т.е. напряжением соответствующего гальванического элемента.

Допустим, что реакция осуществляется непосредственно в гальваническом элементе. По положению металлов в ряду напряжений легко определить, какой металл из пары будет анодом, а какой – катодом: металл с более отрицательным потенциалом – анод, металл с более положительным потенциалом – катод. ЭДС гальванического элемента определяют как алгебраическую разность стандартных электродных потенциалов:

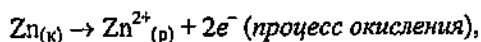
$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{окислителя}} - \varphi^\circ_{\text{восстановителя}}.$$

При определении величины E для нестандартных условий используют уравнение Нернста.

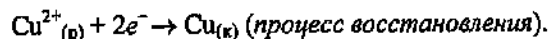
Еще раз обратимся к гальваническому элементу Даниэля – Якоби. В нем протекает окислительно-восстановительная реакция



На аноде происходит растворение цинка:



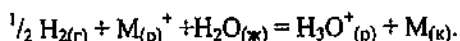
на катоде – осаждение металлической меди:



Можно сказать, что цинк вытесняет медь из раствора.

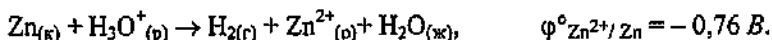
Такая же реакция вполне осуществима вне гальванического элемента. Для этого достаточно опустить кусочки $\text{Zn}_{(к)}$ непосредственно в раствор, содержащий ионы $\text{Cu}^{2+}_{(р)}$. Вновь можно будет сделать вывод о способности металлического цинка вытеснять медь из раствора. Отсюда, как общее правило, отметим, что металл может вытеснять из раствора любой другой металл, обладающий более положительным электродным потенциалом. Напомним, что этот вывод справедлив только для стандартных концентраций ионов металлов в растворе (1,0 М). В иных условиях вывод о возможности вытеснения одного металла другим делают только на основе знака и величины E .

В ряд напряжений включают водород, $\varphi^{\circ}_{1/2\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$. Так же как для металлов составим уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Ее можно рассматривать как реакцию вытеснения водородом металла из раствора, или наоборот. В каком направлении пойдет такая реакция, зависит от относительного положения металла и водорода в ряду напряжений.

Допустим, что необходимо оценить возможность металла растворяться в кислоте-неокислителе (разбавленная H_2SO_4 или HCl). Чтобы ЭДС реакции была положительной ($E^{\circ} > 0$), металл должен иметь отрицательный электродный потенциал. Поэтому металлический цинк растворяется в кислотах-неокислителях, вытесняя из них водород:



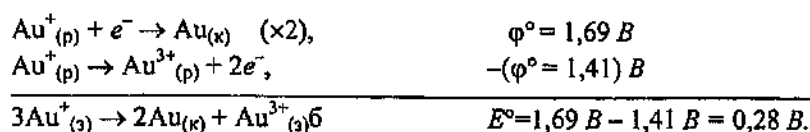
Поскольку у меди электродный потенциал положительный, $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$, то она не способна вытеснять водород из растворов кислот.

По величине φ° можно судить об устойчивости как самого металла, так и его ионов в водных растворах.

Так, для золота:



электродный потенциал имеет высокое положительное значение, и это объясняет стабильность золота в состоянии металла. Кроме того, с помощью значений φ° можно показать, что ион $\text{Au}^+_{(p)}$ неустойчив в водном растворе. Для этого составим и просуммируем следующие полуреакции:

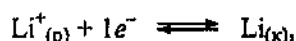


Положительное значение ЭДС для суммарной реакции свидетельствует о склонности иона $\text{Au}^+_{(p)}$ к реакции диспропорционирования (при стандартных условиях).

Ряд напряжений позволяет сравнить способности металлов к ионизации и величины их электродных потенциалов. Если сопоставить расположение элементов относительно друг друга в ряду напряжений и в периодической таблице, то можно заметить расхождения. Так, судя по величинам ионизационных потенциалов, восстановительная способность щелочных металлов должна возрастать в следующей последовательности:

	Li	< Na	< K	< Rb	< Cs
$I, \text{эВ}$	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
$\varphi^\circ, \text{В}$	-3,05	-2,71	-2,92	-2,92	-2,92

Но судя по величинам электродных потенциалов металлов (φ°), последовательность изменения их электрохимической активности несколько иная. Наиболее высокой восстановительной способностью обладает литий. Объясняется это тем, что возникновение потенциала связано с полуреакцией

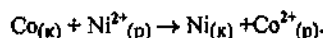


которая включает в себя не только изменение электронного состояния атома лития, но и гидратацию ионов $\text{Li}^+_{(p)}$. Все ионы щелочных металлов имеют одинаковый заряд $+1$, но ионы Li^+ выделяются среди них наименьшим размером, что усиливает их взаимодействие с молекулами воды и приводит к сдвигу равновесия рассматриваемой реакции в левую сторону, т.е. в сторону окисленного состояния лития. Соответственно электродный потенциал лития смещается в отрицательную область и его восстановительная способность возрастает.

В той или иной мере энергия гидратации ионов оказывает влияние на величину φ° и в случае других металлов. При переходе к неводным растворам условия сольватации ионов существенно изменяются, что приводит к изменению не только величин φ° , но и относительного положения металлов в ряду напряжений.

Пример 10.8. Определим возможность вытеснения никеля из раствора с помощью металлического кобальта при следующих условиях: $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{Co}^{2+}] = 1,0 \text{ М}$ и $T = 298 \text{ К}$.

Решение. Вытеснение никеля из раствора с помощью кобальта предполагает осуществление окислительно-восстановительной реакции



Вычислим стандартное значение ЭДС для этой реакции.

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ} \text{ окислителя} - \varphi^{\circ} \text{ восстановителя} = -0,24 \text{ В} - (-0,27) \text{ В} = +0,03 \text{ В}.$$

За счет того, что $E^{\circ} > 0$, реакция вытеснения принципиально возможна в стандартных условиях, но ее практическая реализация затруднена из-за низкой движущей силы процесса. Однако условия процесса заданы нестандартные и окончательный вывод о возможности протекания реакции вытеснения удастся сделать только после вычисления величины E . Проведем необходимые вычисления:

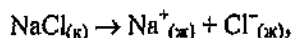
$$E = E^{\circ} - \frac{0,0590}{n} \log Q = 0,03 \text{ В} - \frac{0,0590}{2} \cdot \log \left(\frac{1,0}{1,0 \cdot 10^{-5}} \right) = 0,03 \text{ В} - 0,15 \text{ В} = -0,12 \text{ В}.$$

Ответ: поскольку в заданных условиях $E^{\circ} < 0$, то вытеснение никеля из раствора с помощью металлического кобальта невозможно.

10.5. Электролиз расплавов и водных растворов солей

Окислительно-восстановительные реакции в гальванических элементах протекают самопроизвольно. Реакции при электролизе проводят под действием внешнего источника тока в электролитических ячейках. Они протекают в направлении, противоположном тому, которое имеет место в гальванических элементах, т.е. при $\Delta G > 0$. Электролиз можно осуществлять в расплаве солей и в водных растворах электролитов. Поскольку в каждом из этих случаев электродные процессы имеют свои особенности, их обсуждение целесообразно провести отдельно. Начнем с рассмотрения электролиза расплавленных солей.

Электролиз расплавленных солей. Рассмотрим его на примере NaCl, который переводят в расплавленное состояние путем нагревания до температуры 801°C ($T_{\text{пл}}$) и выше. При плавлении соль распадается на ионы:

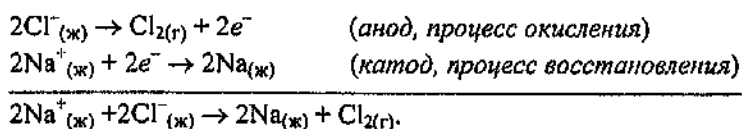


и расплав становится электропроводным. Расплавленные соли, как правило, являются хорошими электролитами благодаря высоким концентрациям ионов. Состояние ионов не осложнено взаимодействием с молекулами растворителя, как это имеет место в водных растворах.

Для проведения электролиза в расплав погружают электроды. Обычно используют инертные электроды (графит, платина или другие металлы). Несмотря на то, что оба электрода погружены в расплав одной и той же соли, стремятся изолировать катодное пространство от анодного для того, чтобы исключить взаимодействие продуктов электролиза, выделяющихся на разных электродах. Это достигается либо за счет разделения католита и анолита с помощью мембраны, либо за счет специальных конструкций электролизеров. К электродам подключают внешний источник постоянного тока. Схема электролитической ячейки показана на рис. 10.2.

Окислительно-восстановительная реакция протекает, когда к электродам подведено напряжение. Тот электрод, к которому присоединен отрицательный полюс внешнего источника тока, становится *катодом* (к нему притягиваются *катионы* Na^{+}), а другой электрод, присоединенный к положительному полюсу, становится *анодом*

(к нему притягиваются *анионы* Cl^-). Полуреакции и суммарная реакция при электролизе расплавленного NaCl выражаются уравнениями



В результате электролиза выделяются два продукта – $\text{Na}_{(\text{ж})}$ и $\text{Cl}_{2(\text{г})}$. Металлический натрий можно получить только при электролизе расплавов солей (NaCl и др.) или NaOH . Хлор выгодно получать также при электролизе расплава. С водой он реагирует и образует дополнительные продукты. В еще большей мере сказанное относится к фтору. Его получают при электролизе расплава KHF_2 .

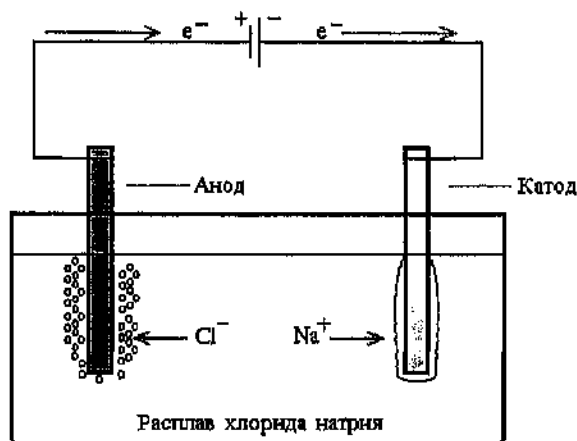
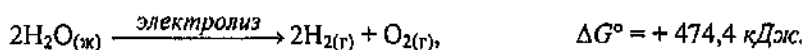


Рис.10.2. Схема электролитической ячейки при электролизе расплавленного хлорида натрия (электроды инертные графитовые)

С промышленными вариантами получения металлов электролизом расплавов солей нам еще предстоит ознакомиться более подробно в разделе 10.7. Электролизом расплавов производят Li , Na , K , Mg , Ca , Al . Но многие другие металлы получают или электрорафинируют (переосаждают в чистом виде) электролизом водных растворов их солей.

Электролиз водных растворов солей. Он имеет свои особенности, т.к. вода не только влияет на состояние ионов в растворах, но и сама может участвовать в процессах на электродах.

Вода содержит ионы, которые могут восстанавливаться (ионы водорода) и окисляться (ионы кислорода). Поэтому возможно разложение воды при электролизе.

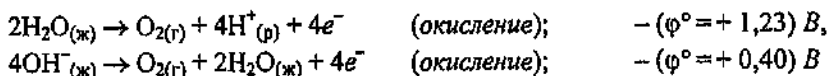


С учетом знака энергии Гиббса ($\Delta G^\circ > 0$) можно заключить, что такой процесс не является самопроизвольным и для его осуществления требуется выполнить работу.

Однако вода диссоциирует на ионы $H^+_{(p)}$ (точнее, $H_3O^+_{(p)}$) и $OH^-_{(p)}$, и концентрация каждого из этих ионов в чистой воде при $25^\circ C$ составляет лишь $1,0 \cdot 10^{-7} M$. По причине низкой концентрации ионов H^+ и OH^- в электродных процессах могут участвовать непосредственно молекулы H_2O . С другой стороны, из-за низкой концентрации ионов чистая вода является плохим проводником электрического тока и ее электролиз практически не происходит. В воду необходимо добавлять вещества, распадающиеся на ионы и увеличивающие электропроводность жидкой среды. Например, в воду можно ввести H_2SO_4 или $NaOH$. Но при этом в растворе реально появляются ионы $H^+_{(p)}$ и $SO_4^{2-}_{(p)}$ или $Na^+_{(p)}$ и $OH^-_{(p)}$, которые будут конкурировать с молекулами H_2O в процессах окисления и восстановления.

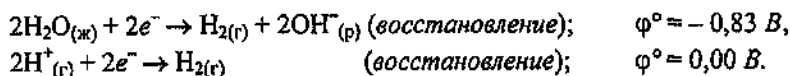
Наиболее вероятными полуреакциями при электролизе воды являются следующие:

на аноде:



(значения φ° приведены для полуреакций окисления);

на катоде:

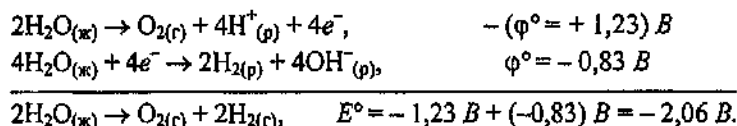


В каждой из указанных полуреакций ионы H^+ или OH^- входят в одну из частей уравнения. В стандартных условиях их концентрации должны быть равны $1,0 M$. Именно для стандартных условий приведены значения φ° .

Но концентрации ионов $H^+_{(p)}$ или $OH^-_{(p)}$ в водных растворах не могут одновременно быть равны $1,0 M$. Если раствор, в который опущен анод, является кислым и $[H^+] = 1,0 M$, то концентрация ионов OH^- в этом растворе будет очень низкой, $[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} M$. В этих условиях на аноде возможно только окисление воды.

Если катод опустить в щелочной раствор, то в стандартных условиях $[OH^-] = 1,0 M$ и $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} M$. В таких условиях на катоде может протекать только процесс восстановления воды.

В итоге получаем:



Отрицательный знак свидетельствует о том, что реакция разложения воды не может протекать самопроизвольно. Для разложения воды при электролизе необходимо к электродам электролитической ячейки подключить внешний источник электрического тока, величина напряжения которого будет не менее $2,06 B$, а направление тока должно быть противоположно тому, которое было бы в соответствующем гальваническом элементе, что выполняется при следующем порядке подключения полюсов внешнего источника тока: положительного – к аноду, отрицательного – к катоду.

Если в анодном и катодном пространствах электролитической ячейки будет находиться чистая вода ($[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} M$), то предпочтительными становятся процессы окисления ионов $OH^-_{(p)}$ и восстановления ионов $H^+_{(p)}$. Для таких условий $E^0 = -1,23 B$. Однако электропроводность чистой воды очень низкая, и реализовать такую окислительно-восстановительную реакцию при электролизе практически не удастся.

Возможны и другие варианты сочетаний полуреакций на аноде и катоде. Если концентрации ионов $H^+_{(p)}$ и $OH^-_{(p)}$ не являются стандартными, то для вычисления электродвижущей силы необходимо использовать уравнение Нернста.

Поляризация электродов. Она является одной из причин, вызывающих отклонение ЭДС от равновесных значений. Прохождение электрического тока через электролитическую ячейку порождает некоторую разность потенциалов между электродами, направленную против внешней ЭДС, ее называют обратной электродвижущей силой, $E_{обрат}$. Явление возникновения обратной ЭДС называется *поляризацией*.

Сила тока, проходящего через электролитическую ячейку, определяется законом Ома:

$$i = \frac{E_{внеш} - E_{обрат}}{R}, \quad (10.20)$$

где i – сила тока, A ; согласно определению $1 A = 1 B \cdot 1 Ом^{-1}$; R – сопротивление электрохимической цепи, $Ом$.

Основной вклад в величину R вносит сопротивление электролитической ячейки.

Электрический ток может проходить через электролитическую ячейку в условиях поляризации при соотношении $E_{внеш} > E_{обрат}$. Сила тока пропорциональна разности этих ЭДС. Следовательно, важное значение имеет величина $E_{обрат}$. Обратная ЭДС не является постоянной величиной и зависит от ряда факторов. Рассмотрим эту величину более подробно.

Считают, что обратная ЭДС складывается из трех компонентов:

- 1) равновесной обратной ЭДС;
- 2) ЭДС концентрационной поляризации или концентрационного (диффузионного) перенапряжения;
- 3) активационного перенапряжения. Поляризацию электродов при этом называют электрохимической.

Два последних компонента рассматриваются как *перенапряжение* η . В общем случае перенапряжение на электроде представляет собой разность равновесного электродного потенциала и электродного потенциала при прохождении определенного по величине тока.

За счет перенапряжения η смещаются потенциалы анода ϕ_a и катода ϕ_k по сравнению с их равновесными значениями $\phi_{a,p}$ и $\phi_{k,p}$:

$$\phi_a = \phi_{a,p} + \eta \quad (\text{смещение в сторону положительных значений}),$$

$$\phi_k = \phi_{k,p} - \eta \quad (\text{смещение в сторону отрицательных значений}).$$

В целом величина внешней ЭДС ($E_{внеш} = \phi_a - \phi_k$), необходимой для прохождения электролиза, возрастает.

В конечном итоге электролиз начинается, когда внешняя разность потенциалов достигает *напряжения разложения электролита*. На каждом отдельном электроде при этом устанавливается *потенциал разряда ионов*.

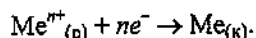
В практике электролиза значительное внимание уделяют концентрационной поляризации и активационному перенапряжению.

Концентрационная поляризация электродов возникает за счет понижения концентрации катионов у катода (они расходуются в процессе восстановления) и повышения концентрации продуктов реакции у поверхности анода (например, образуется O_2 , который не успевает удаляться). Концентрационная поляризация вносит вклад в повышение напряжения разложения электролита. Ее можно ослабить, вплоть до полного устранения, путем интенсивного перемешивания раствора.

Активационное перенапряжение определяется природой электрода и тех продуктов, которые выделяются в ходе электродного процесса. Оно также вызывает сдвиг анодного потенциала в положительную область, а катодного – в отрицательную, что приводит к росту напряжения разложения электролита. Роль этого компонента перенапряжения во многих случаях является определяющей.

При выделении в процессе электролиза металлов *величина перенапряжения* обычно небольшая, но существенно возрастает при выделении газов, например H_2 и O_2 . Но и в случае газов величина перенапряжения в значительной мере определяется материалом электрода. Так, значения η относительно малы при выделении H_2 на Pt, особенно с активированной поверхностью, но велики, если H_2 выделяется на металлах – Cd, Hg, Pb. На величину перенапряжения влияют и такие характеристики электрода, как качество обработки и чистота его поверхности. Перенапряжение возрастает на гладкой поверхности электрода и на окисленной или загрязненной. Оно увеличивается при росте плотности тока, которая определяется количеством электричества, проходящего через 1 см^2 поверхности электрода в 1 с.

Перенапряжение существенно изменяет *порядок разряда катионов на катоде* по сравнению с величинами их электродных потенциалов. Как известно, при разряде катионов металлов на катоде протекает полуреакция восстановления:



Вероятность протекания такой полуреакции понижается для металлов в последовательности уменьшения положительных значений их электродных (восстановительных) потенциалов. Согласно ряду напряжений металлов, в который включен водород с нулевым электродным потенциалом ($\varphi^{\circ}_{1/2H_2/H^+} = 0,00\text{ В}$), на катоде не должны восстанавливаться металлы с отрицательными электродными потенциалами. Вместо них на катоде можно было бы ожидать выделения водорода. Однако за счет перенапряжения потенциал разряда ионов $H^+_{(p)}$ смещается в сторону отрицательных значений (электродные процессы при восстановлении ионов металлов испытывают значительно меньшее перенапряжение, чем при разряде ионов водорода) и значительная группа металлов с отрицательными значениями φ° разряжается из водных растворов. В реальных растворах имеет значение и то, что концентрация ионов, участвующих в электродных процессах, обычно оказывается ниже стандартной. Рассмотрим влияние этих факторов на порядок разряда катионов на катоде с учетом некоторых количественных показателей.

Стандартные условия для водорода: $[H^+] = 1,0\text{ М}$ и $P_{H_2} = 1\text{ атм}$. Но фактически концентрация ионов H^+ в растворах оказывается ниже. Допустим $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-7}\text{ М}$ и $P_{H_2} = 1,0 \cdot 10^{-5}\text{ атм}$. Используем уравнение Нернста и вычислим величину φ для полуреакции $2H^+_{(p)} + 2e^- \rightarrow H_{2(г)}$.

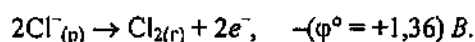
$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi^\circ_{2H^+/H_2} - \frac{0,0590}{n} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} = 0,00 - \frac{0,0590B}{2} \cdot \log \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{(1,0 \cdot 10^{-7})^2} \right) = -0,27 B.$$

Только с учетом этого фактора из растворов могут выделяться при электролизе по крайней мере Pb, Sn, Ni, если их концентрация в растворе достигает уровня 1,0 М.

Далее учтем перенапряжение. Допустим, проводится электролиз водного раствора соли кадмия. Условия: $[Cd^{2+}] = 1,0 M$, $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-5} M$ и $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-5} atm$. По уравнению Нернста вычисляем величину равновесного потенциала для процесса разряда водорода. Получаем $\varphi_{1/2H_2/H^+} = -0,15 B$. Водород при выделении на кадмиевом электроде испытывает перенапряжение, его типичное значение $\eta_{Cd(1/2H_2/H^+)} = -1,2 B$. С учетом перенапряжения потенциал разряда ионов $H^+_{(p)}$ составляет $\varphi_{разр} = \varphi_{1/2H_2/H^+} + \eta_{Cd(1/2H_2/H^+)} = -0,15 B + (-1,2) B = -1,4 B$. При разряде ионов Cd^{2+} величиной перенапряжения можно пренебречь (как и для катионов других металлов). Поэтому потенциал разряда для ионов Cd^{2+} принимают равным φ . При $[Cd^{2+}] = 1,0 M$ $\varphi = \varphi^\circ = -0,40 B$. Эта величина более положительна, чем потенциал разряда ионов $[H^+_{(p)}]$, и при электролизе водного раствора соли кадмия на катоде будет выделяться кадмий. Еще раз отметим, что выделение кадмия из водного раствора происходит несмотря на то, что его стандартный электродный потенциал имеет отрицательное значение.

Аналогичные расчеты выполнены для других металлов с отрицательными значениями φ . Результаты расчетов показывают, что вполне достижимы условия, позволяющие выделять из водных растворов металлы, стандартный потенциал которых не выходит в отрицательную область — за пределы уровня $-1,0 B \dots -1,2 B$. Металлы с более отрицательными электродными потенциалами можно получить только при электролизе расплавов солей или других соединений.

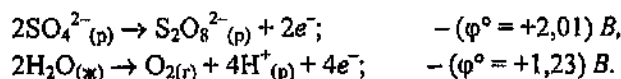
Для процессов на аноде (окисление) перенапряжение также играет существенную роль. Большие значения перенапряжения проявляются при выделении на аноде кислорода. По этой причине окисление воды не происходит, если в растворе содержатся анионы: Cl^- , Br^- , I^- . Идет их окисление до свободного состояния. Так,



Уравнение приведено для реакции окисления, поэтому знак восстановительного потенциала изменен на обратный. Очевидно, на аноде лучше идут те электродные процессы, у которых больше положительный окислительный электродный потенциал.

Восстановительная способность анионов повышается в последовательности $Cl^- < Br^- < I^-$, что увеличивает их склонность к реакции окисления (восстановитель окисляется).

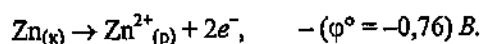
Если в растворе присутствуют ионы SO_4^{2-} , то при электролизе на аноде возможны полуреакции



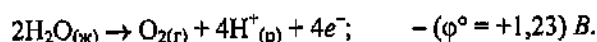
Первую полуреакцию можно представить так же как процесс окисления $2O^{2-} + 2e^- \rightarrow [O-O]^{2-}$, т.е. степень окисления кислорода изменяется от -2 до -1 . Во второй полуреакции степень окисления кислорода изменяется от -2 до 0 .

Сравнивая величины $-\varphi^\circ$, приходим к выводу, что большее положительное значение имеет потенциал у второй реакции. Следовательно, на аноде будет проходить электролиз H_2O , а ионы SO_4^{2-} останутся в растворе без изменения. Практические результаты показывают, что перенапряжения при выделении O_2 на аноде недостаточно, чтобы происходило окисление кислорода ионов SO_4^{2-} . Многие другие анионы, содержащие кислород, например NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , также не разряжаются на аноде при электролизе водных растворов. Вместо них идет окисление кислорода воды. Реакцию окисления $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 2e^-$ осуществляют в расплавах солей.

Имеется еще один вариант анодного процесса: происходит растворение металлического анода. Реакция растворения металлического анода уже анализировалась при рассмотрении гальванического элемента. При электролизе происходит окисление цинка:



Значение потенциала положительное, и такая реакция при электролизе весьма вероятна. С процессом окисления цинка может конкурировать окисление кислорода:



Но, во-первых, в этом случае величина потенциала более отрицательна, чем у Zn, а во-вторых, не следует забывать о перенапряжении при разряде кислорода, которое смещает потенциал его разряда дополнительно в отрицательную область. В качестве растворимых выступают аноды из таких металлов, как Fe, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Ag и некоторых других. Не являются растворимыми инертные аноды. Типичные из них — $\text{C}_{(\text{графит})}$, Pt. Процессы в гидрометаллургии часто предусматривают использование растворимых анодов. Для процессов в химической промышленности обычно предпочтителен электролиз с инертным анодом.

Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов солей.

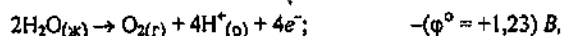
Пример 10.9. Определим катодный и анодный процессы при электролизе водного раствора NaCl. Условия — стандартные. Электроды — графитовые.

Решение. На катоде возможны полуреакции восстановления:



С учетом перенапряжения для водорода потенциал восстановления H_2O на катоде останется более положительным, чем потенциал для натрия, и поэтому на катоде происходит выделение H_2 . В этих условиях металлический натрий получить невозможно. К тому же он реагирует с водой.

На аноде будет конкуренция полуреакций окисления:

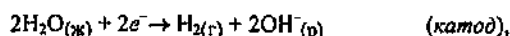


При стандартных условиях на аноде выделяется Cl_2 . Этот процесс идет несмотря на то, что окислительный потенциал для кислорода несколько более положительный, чем окислительный потенциал для хлора. Выделению $\text{Cl}_{2(\text{г})}$ способствует высокое перенапряжение для процесса разряда кислорода.

При понижении концентрации NaCl в растворе окислительный потенциал для ионов Cl^- ($-\varphi^\circ$) далее смещается в отрицательную область, что можно подтвердить результатами расчетов

по уравнению Нернста. Поэтому при электролизе разбавленных растворов NaCl на аноде начнет выделяться O_2 .

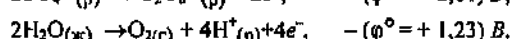
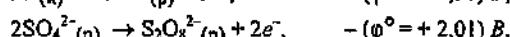
Ответ. В стандартных условиях, которые заданы в примере, процесс электролиза водного раствора NaCl можно представить следующими уравнениями:



Комментарий. В растворе около катода сохраняются ионы Na^+ и накапливаются ионы OH^- , т.е. образуется NaOH. Если катодит и анолит разделить мембраной, проницаемой для ионов, но не позволяющей смешиваться растворам, то в результате электролиза водного раствора NaCl можно получить три новых продукта — NaOH, Cl_2 и H_2 . Вместе с тем будут образовываться и дополнительные продукты за счет взаимодействия Cl_2 и H_2O .

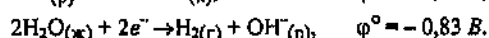
Пример 10.10. Электролиз применяют для электрорафинирования (очистки) некоторых металлов. В качестве анода используют пластину черновой меди. Допустим, что примесями в ней являются никель и золото. В качестве катода применяют тонкую пластину из чистой меди. Катодит и анолит занимают общее пространство (не разделены) и представляют собой раствор 1,0 M $CuSO_4$. Определим катодный и анодный процессы при электрорафинировании меди и объясним причину очистки катодной меди от примесей.

Решение. Начнем с описания анодного процесса. Анод представляет собой сплав, включающий в себя Cu, Ni и Au. На аноде возможны следующие полуреакции:



С учетом перенапряжения для процесса выделения на аноде O_2 отрицательный потенциал разряда при окислении воды будет больше, чем потенциалы металлов. Следовательно, вода не будет участвовать в анодном процессе. Тем более не будет окисляться кислород в ионах SO_4^{2-} . Среди металлов лучше других должен окисляться Ni (большее положительное значение окислительного потенциала φ°), следующей по последовательности изменения величины φ° идет Cu. Поэтому в процессе растворения анода в раствор будут переходить ионы $Ni^{2+}_{(р)}$ и $Cu^{2+}_{(р)}$. Потенциал на аноде поддерживают ниже той величины, которая необходима для растворения золота. Поэтому золото (и другие благородные металлы) остаются в виде металлов и поступают в анодный шлам. Таким образом, в раствор переходит медь и те металлы, у которых выше способность к окислению.

Процесс на катоде может быть представлен полуреакциями:



На катоде в первую очередь протекают те полуреакции, для которых восстановительный потенциал имеет наибольшее положительное значение. Следовательно, должна выделяться медь. Если потенциал катода будет недостаточным для выделения никеля, то последний останется в растворе.

Таким образом, металлы менее активные, чем Cu, выводятся из продукта при анодном процессе. Они не растворяются и накапливаются в анодном шламe. Металлы более активные, чем Cu, отделяются при катодном процессе. Медь выделяется на катоде, а другие металлы остаются в растворе. В результате электрорафинирования получается чистая медь.

10.6. Законы Фарадея

Количество прореагировавших на электродах веществ и количество электричества, пропущенного через электролитическую ячейку, связаны законами Фарадея.

Первый закон Фарадея утверждает, что количество вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании постоянного электрического тока, пропорционально силе тока I , A , и продолжительности электролиза t , c .

В соответствии с определением

$$1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с.}$$

В кулонах ($Кл$) выражается количество электричества Q . Поэтому первый закон Фарадея можно выразить формулой

$$m = M_{\text{эк}} \cdot I \cdot t = M_{\text{эк}} \cdot Q, \quad (10.21)$$

где $M_{\text{эк}}$ – электрохимический эквивалент вещества, выражающий массу прореагировавшего на электроде вещества при прохождении одного кулона электричества.

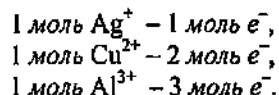
Согласно второму закону Фарадея при постоянном количестве пропущенного через электрод электричества массы прореагировавших веществ пропорциональны их химическому эквиваленту:

$$m_1 : m_2 : \dots : m_l = \mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \dots : \mathcal{E}_l \quad (10.22)$$

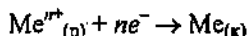
где $\mathcal{E}_i = \frac{M_i}{n}$; M_i – молярная масса i -го вещества; n_i – число электронов, участвующих в реакции превращения i -го вещества.

Оба закона Фарадея имеют одну и ту же физико-химическую основу. Количество вещества, прореагировавшего на электроде, прямо пропорционально количеству электронов, принявших участие в процессе на электроде при электролизе. На 1 моль e^- сосредоточен электрический заряд, равный 96485 Кл. Эта величина названа *постоянной Фарадея* ($F \cong 96500 \text{ Кл}$) в честь первооткрывателя количественных законов электролиза. Можно сказать иначе, что количество веществ, прореагировавших на электродах, прямо пропорционально величине электрического заряда, прошедшего через электролитическую ячейку. Имеется в виду, что через оба электрода электролитической ячейки проходит одинаковый по величине электрический заряд.

Для окисления или восстановления 1 моль вещества требуется n моль e^- , где $n = 1, 2, 3 \dots$. Так, согласно нижеприведенным примерам, для восстановления 1 моль ионов металлов до свободного состояния требуется разное число молей электронов:



Иными словами, при восстановлении 1 моль металла по реакции

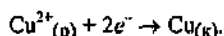


требуется n моль электронов, где n – заряд ионов металла.

Применение законов Фарадея для вычисления количеств веществ, прореагировавших на электродах при электролизе, проиллюстрируем конкретными примерами.

Пример 10.11. Определим количество меди m_{Cu} , г, которое выделится на катоде, если через электролитическую ячейку с раствором CuSO_4 пропущен электрический ток силой 2,0 А в течение 1,0 ч.

Решение. Выделение меди на катоде происходит в результате прохождения полуреакции



Вычислим число молей электронов, прошедших через электролитическую ячейку.

$$n_{e^-} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{2,0 \text{ А} \cdot 1,0 \text{ ч} \cdot \frac{3600 \text{ с}}{1 \text{ ч}}}{96500 \text{ Кл/моль } e^-} = 0,075 \text{ моль } e^-.$$

При вычислении принято во внимание соотношение $1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с} = 1 \text{ Кл}$.

Определим число молей меди, выделившейся на катоде:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{n} = \frac{0,075 \text{ моль } e^-}{2 \text{ моль } e^- / 1 \text{ моль Cu}} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль Cu}.$$

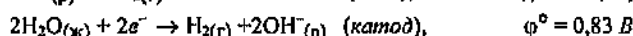
Вычислим массу выделившейся меди в граммах:

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Cu}} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль Cu} \cdot 63,5 \text{ г/моль Cu} = 2,4 \text{ г}.$$

Ответ: на катоде выделится 2,4 г Cu.

Пример 10.12. Через 1,0 М водный раствор NaCl пропущен электрический ток силой 10,0 А в течение 40,0 мин. Electroды – графитовые. На электродах выделились газообразные вещества. Необходимо определить объем каждого газа. Условия – стандартные.

Решение. Электролиз водного раствора NaCl при стандартных условиях рассмотрен ранее (раздел 10.5). При электролизе происходят реакции



Вычислим число молей электронов, прошедших через электролитическую ячейку:

$$n_{e^-} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{10,0 \text{ А} \cdot 40,0 \text{ мин} \cdot 60 \text{ с/1 мин}}{96500 \text{ Кл/моль } e^-} = 0,25 \text{ моль } e^-.$$

Определим количества молей газов, выделившихся на аноде и катоде (они равны).

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{e^-}}{n} = \frac{0,25 \text{ моль } e^-}{2 \text{ моль } e^- / 1 \text{ моль Cl}_2} = 0,13 \text{ моль H}_2, \text{Cl}_2.$$

Определим объем H_2 и Cl_2 при стандартных условиях.

Известно, что 1 моль любого идеального газа занимает при стандартных условиях 22,4 л. Отсюда:

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{Cl}_2} = 0,13 \text{ моль H}_2, \text{Cl}_2 \cdot 22,4 \text{ л/моль H}_2, \text{Cl}_2 = 2,9 \text{ л}.$$

Ответ: на катоде выделяется $\text{H}_{2(\text{r})}$, на аноде – $\text{Cl}_{2(\text{r})}$, объем каждого газа равен 2,9 л.

10.7. Некоторые области применения электрохимии

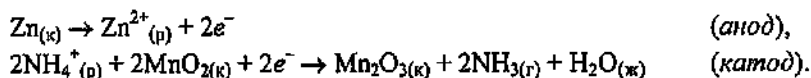
Идеи гальванических элементов и электролитических ячеек реализованы во многих электрохимических установках и технологиях. Впечатление производит даже простое их перечисление. Важное значение имеют химические источники тока: первичные (необратимые), вторичные (обратимые) и топливные. Электрохимические преобразователи информации играют роль датчиков при регистрации изменения различных физических величин. Для измерения pH растворов применяются приборы, которые включают в себя стеклянный и каломельный электроды. В аналитической химии широко используются ионоселективные электроды (позволяют определять содержание в растворах значительной группы анионов и катионов). В электрохимии применяются такие методы анализа, как вольтамперометрия и кулонометрия.

Электрохимические технологии включают в себя: электросинтез (получение химических соединений с помощью электролиза, включая синтез сложных органических соединений и неорганических окислителей — $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 и др.), получение и очистку металлов (электрорафинирование), электроосаждение металлов (получение гальванических покрытий, порошков, копий и матриц), электрохимическую размерную обработку металлов и сплавов (основана на анодном растворении участков заготовки, подлежащих удалению).

Для многих процессов коррозии металлов важную роль играют электрохимические цепи. Наряду с этим широко применяется электрохимическая защита металлов (основана на усилении электродной поляризации).

Поскольку нет возможности описать все практические применения электрохимии, остановимся лишь на отдельных примерах.

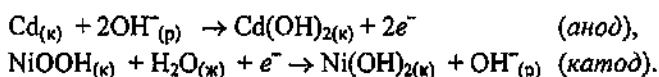
Сухая батарея. Ранее рассмотренные гальванические элементы относятся к жидкостным. Но для практического применения более удобны сухие элементы, которые принято называть сухими батареями (набор элементов для повышения напряжения). Наиболее распространены сухие элементы, включающие в себя цинковый анод и графитовый катод. Между электродами помещается водная паста, содержащая NH_4Cl и твердый MnO_2 . При работе элемента на электродах протекают полуреакции



Ион Zn^{2+} частично соединяется с NH_3 , образуя комплексный ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Первоначальная ЭДС такого сухого элемента около 1,5 В, но она уменьшается при понижении температуры окружающего воздуха и по мере расходования запаса энергии элемента.

Существуют и другие виды сухих элементов. Например, никель-кадмиевый элемент. В нем протекают полуреакции



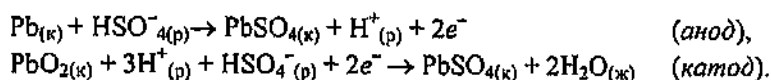
ЭДС элемента — около 1,3 В. Недостаток этого элемента — токсичность кадмия.

Аккумуляторы. В отличие от сухих гальванических элементов аккумуляторы обеспечивают обратимость процессов разряда и заряда. К аккумуляторам предъявля-

ют особые требования: они должны иметь большую электрическую емкость при малых массе и объеме, высокий КПД. С учетом этих требований большое распространение получили свинцовые (кислотные) и никелевые (щелочные) аккумуляторы. Перспективными считаются также цинк-серебряные и никель-кадмиевые аккумуляторы, используемые, в основном, в космической технике.

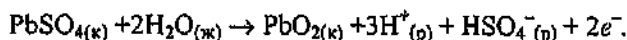
Рассмотрим *свинцовый аккумулятор*. Его электроды представляют собой решетчатые пластины, изготовленные из сплава свинца. Ячейки пластин заполняют губчатым металлическим свинцом (анод) и диоксидом свинца PbO_2 (катод). Электролитом является водный раствор H_2SO_4 с массовой долей 38 %, что соответствует плотности $1,29 \text{ г/см}^3$.

При работе аккумулятора как источника электрической энергии (процесс разрядки) на его электродах протекают полуреакции



В результате обеих полуреакций образуется твердое вещество — $PbSO_4$, которое остается в ячейках электродных пластин. На образование $PbSO_4$ расходуется серная кислота, и ее концентрация в электролите уменьшается, соответственно понижается и плотность электролита. Один элемент такого аккумулятора дает ЭДС около 2 В. Для получения от аккумулятора напряжения 6 или 12 В в одной коробке соединяют последовательно несколько элементов (изготавливают батарею).

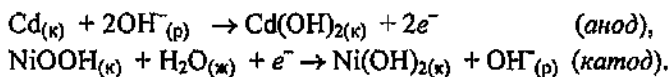
Зарядку аккумулятора проводят за счет внешнего источника электрического тока. Для каждого элемента аккумулятора необходима внешняя ЭДС около 2,5 В. При зарядке аккумулятора полуреакции на его электродах идут в обратном направлении по сравнению с процессом разрядки. В частности, на аноде будет протекать полуреакция



Высокое перенапряжение при выделении O_2 на свинцовом аноде препятствует разложению воды. Но в небольшой степени разложение воды происходит, что требует корректировки электролита как по концентрации, так и по объему. В настоящее время разработаны свинцовые аккумуляторы, практически полностью исключаящие процесс разложения воды. Электроды для них изготавливают из сплава свинца, содержащего добавку металлического кальция.

Недостатком свинцовых аккумуляторов является их большой вес.

Примером *щелочного аккумулятора* является никель-кадмиевый элемент. Материалы электродов: анод — металлический кадмий, катод — гидроксид никеля (III) на металлическом никеле. Электролит — КОН. При разрядке аккумулятора на его электродах идут полуреакции



Продукты реакции остаются закрепленными на электродах, и обе полуреакции полностью обратимы. При зарядке аккумулятора они идут в обратном направлении. Напряжение одного элемента — около 1,3 В.

Щелочные аккумуляторы обычно используются для изготовления малогабаритных источников электрической энергии.

К этому типу аккумуляторов относятся также железоникелевые элементы.

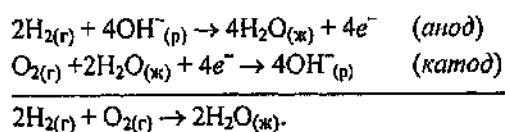
Топливные элементы – это гальванические элементы, в которых окислительно-восстановительная реакция непрерывно обеспечивается подачей реагентов, расходующихся в электродных процессах. Одновременно непрерывно удаляются продукты полуреакций. Например, окислительно-восстановительная реакция



характеризуется большой величиной молярной свободной энергии.

Ее можно использовать в режиме горения водорода в кислороде ($\Delta H^\circ = -285,9 \text{ кДж}$). Однако полезная работа такого процесса не превышает 35-40 %, и нет обоснованной перспективы повышения ее эффективности (выводы по результатам анализа технической термодинамики). Не менее 50 % составляют потери энергии при преобразовании тепловой энергии в механическую и далее в электрическую. В топливном элементе идет прямое преобразование химической энергии в электрическую, и его КПД принципиально может достигать 75 %.

В топливном элементе реакции окисления H_2 и восстановления O_2 осуществляются раздельно, на разных электродах:



Но суммарная реакция остается той же самой, что и при прямом взаимодействии H_2 и O_2 . В качестве электролита используется водный раствор КОН. Схема топливного элемента приведена на рис. 10.3. Его ЭДС достигает 1,23 В.

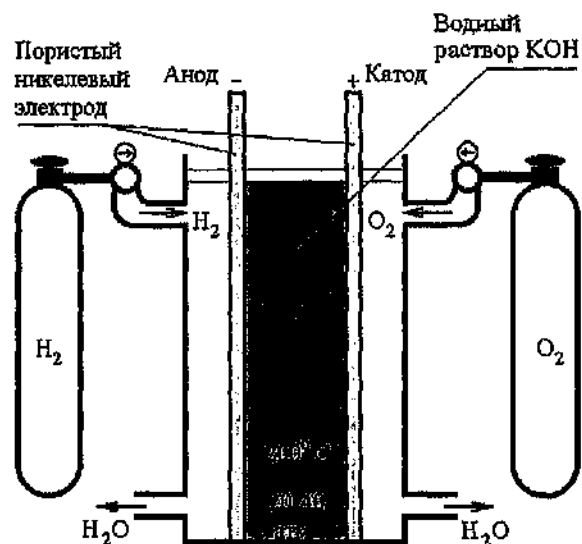
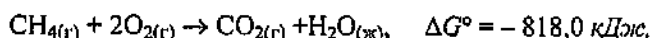


Рис.10.3. Схема водородно-кислородного топливного элемента

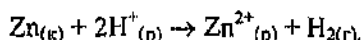
Особую проблему для топливных элементов составляют электроды. Только электроды с сильно развитой поверхностью и каталитической активностью обеспечивают достаточно высокую скорость реакции окисления и восстановления, что важно для повышения коэффициента использования топлива. С учетом этих требований в качестве анода предложено использовать пористый никелевый электрод, в качестве катода – пористый никель, покрытый оксидом никеля. К сожалению, топливные элементы такого типа остаются достаточно громоздкими по конструкции и требуют для эффективной работы повышенных давления газа (20–40 атм) и температуры (200 °С).

Ведутся работы по совершенствованию топливных элементов. Осуществляется поиск каталитических покрытий для электродов, путей уменьшения внутреннего сопротивления топливного элемента, способов удаления продуктов реакции. Привлекательной представляется замена водорода как топлива на метан и другие углеводороды. В топливном элементе при окислении метана:



обычно используют платиновые электроды и фосфорную кислоту (в качестве электролита), рабочая температура около 100 °С. ЭДС достигает 1,06 В. Однако углеводородные виды топлива оказались достаточно инертными в электрохимических реакциях, и требуются новые пути каталитического активирования электродных процессов.

Определение pH растворов. Методика также основана на работе гальванического элемента и заключается в измерении его ЭДС. Когда речь идет о зависимости E от pH, прежде всего вспоминается водородный электрод. Если в паре с ним использовать, например, цинковый электрод, то получится гальванический элемент $\text{Pt}, \text{H}_{2(\text{г})} (1 \text{ атм}) | \text{H}^+_{(\text{р})} (\text{переменная концентрация}) || \text{Zn}^{2+}_{(\text{р})} (1,0 \text{ М}) | \text{Zn}_{(\text{к})}$. При его работе протекает окислительно-восстановительная реакция



Уравнение Нернста для этой реакции:

$$E = 0,76 - \frac{0,0590}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 0,76 + 0,0590 \log [\text{H}^+].$$

После преобразования получаем

$$\text{pH} = \frac{0,76 - E}{0,0590}. \quad (10.23)$$

Однако водородный электрод неудобен для практического применения: громоздкая конструкция, сложность работы с газообразным водородом. Его заменили при измерении pH *стеклянным электродом*, который представляет собой ионоселективный электрод, чувствительный к ионам $\text{H}^+_{(\text{р})}$.

Главная часть стеклянного электрода – это тонкая стеклянная мембрана, проницаемая только для ионов H^+ . Электрод представляет собой сосуд в виде трубочки, на одном конце которого располагается мембрана в виде полусферы. Снаружи находится испытуемый раствор, а внутри – разбавленный раствор HCl определенной концентра-

ции. Если в растворах с обеих сторон мембраны будут различные концентрации ионов $H^+_{(p)}$, то на мембране наводится разность потенциалов:

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{[H^+]_н}{[H^+]_з}, \quad (10.24)$$

где $[H^+]_н$ — концентрации ионов $H^+_{(p)}$ в испытуемом растворе; $[H^+]_з$ — концентрация ионов $H^+_{(p)}$ в растворе внутри электрода.

Поскольку $[H^+]_з$ — величина постоянная, то устанавливается линейная зависимость:

$$E = \text{постоянная} + \frac{RT}{F} \log [H^+]_н. \quad (10.25)$$

В раствор внутри электрода вводится платиновая проволока.

При создании электрохимической цепи в качестве второго электрода используют каломельный электрод (см. раздел 10.1) или хлорсеребряный электрод.

На хлорсеребряном электроде протекает полуреакция



Электродный потенциал определяется уравнением

$$E = \varphi_{Ag/Ag^+} + 0,0590 \log \frac{ПР(AgCl)}{[Cl^-]}.$$

Величина концентрации ионов $H^+_{(p)}$ не входит в это уравнение.

Поскольку концентрация ионов $Cl^-_{(p)}$ не изменяется, то величина E является постоянной.

Таким образом, в основе прибора для измерения рН лежит гальванический элемент

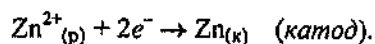
$Pt, H^+_{(p)} \text{ (в стеклянном электроде)} | H^+_{(p)} \text{ (в испытуемом растворе)} || Cl^-_{(p)} | AgCl_{(к)}, Ag.$

Стеклянная мембрана проявляет высокое сопротивление для прохождения электрического тока. Поэтому измерение ЭДС при определении рН проводят с помощью электронного вольтметра. Прибор для определения рН называют рН-метром.

Обычный стеклянный электрод проявляет селективность по отношению к ионам H^+ . В настоящее время созданы *ионоселективные электроды* для широкого круга анионов: $Cl^- (AgCl/Ag)$, $S^{2-} (Ag_2S/Ag)$, $SO_4^{2-} (PbSO_4/Pb, Hg)$, NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- (жидкие ионообменники), и катионов: Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ (модифицированные стеклянные электроды), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} (жидкие ионообменники), и другие. Приборы для измерения концентрации ионов в растворах, включающие в себя ионоселективные электроды, называются *иономерами*.

Электроосаждение металлов. Этот процесс заключается в нанесении слоя одного металла на поверхность другого с целью защиты его от коррозии и улучшения декоративного вида поверхности. Электроосаждение металлов из растворов осуществляют путем электролиза. Если железное изделие присоединить к отрицательному полюсу внешнего источника тока и поместить в электролизную ванну, заполненную

раствором соли Zn , то на поверхности железного катода будет происходить восстановление ионов Zn^{2+} :



Слой цинка осаждается на поверхности железа. На первый взгляд, для достижения цели достаточно руководствоваться общими представлениями о работе электролитической ячейки. Однако практика показала, что сцепление покрытия с поверхностью основного металла и структура металла покрытия существенно зависят от условий проведения процесса электролиза.

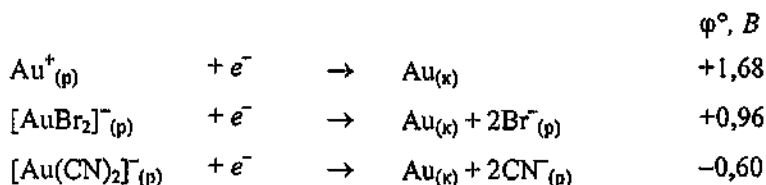
Рассмотрим в качестве примера электроосаждение золота или серебра. Из растворов простых солей – $AgNO_3$, $AuCl_3$ – они осаждаются в виде крупных рыхлых кристаллов. Для получения гладкого и плотного слоя, хорошо пристающего к поверхности другого металла, используют растворы цианидных комплексов: $Ag(CN)_2^-$, $Au(CN)_2^-$. Некоторые другие металлы также осаждают из растворов их комплексных соединений (цианидных, аммиачных и других видов).

Образование комплекса металла смещает его равновесный восстановительный потенциал в отрицательную область. Это следует из уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}]. \quad (10.26)$$

Если металл M образует комплекс ML_n , то концентрация свободных ионов M^{n+} понижается, что и приводит к уменьшению величины φ (к смещению в отрицательную область).

Влияние комплексообразования на величину стандартного восстановительного потенциала металла можно проиллюстрировать на примере золота. Рассмотрим следующие комплексы:



Электродный потенциал становится все более отрицательным по мере уменьшения концентрации свободных ионов $Au^+_{(p)}$ в растворе.

Поскольку в процессе восстановления на катоде вместо аквакомплексов участвуют более прочные комплексы ML_n , то изменяется скорость электродного процесса и величина перенапряжения. Кинетические зависимости обычно имеют сложный характер. Но практические наблюдения приводят к выводам, что при электролизе растворов комплексов металлов затрудняется рост кристаллов металлов и это способствует образованию новых центров кристаллизации, благоприятствует формированию мелкокристаллических осадков металлов, повышению однородности покрытий. Росту числа центров кристаллизации покрытия способствуют также небольшие добавки в электролит поверхностно-активных веществ. Так, в присутствии следов желатина серебро осаждается в виде гладкого однородного покрытия.

Производство металлического натрия. Его получают электролизом расплава смеси солей – NaCl (40 %) и CaCl₂ (60 %). Смесь солей плавится при температуре около 600 °С, в то время как температура плавления NaCl 803 °С. За счет этого снижаются не только энергетические затраты на поддержание солей в расплавленном состоянии, но и давление пара Na_(ж), что уменьшает его потери за счет испарения и растворимости в расплавленном электролите. Кстати, накопление Na_(ж) в электролите может приводить к короткому замыканию между электродами.

Электродные процессы, протекающие при электролизе расплава NaCl, рассмотрены ранее (см. раздел 10.5). Поэтому основное внимание уделим конструкции промышленного электролизера, схема которого приведена на рис.10.4.

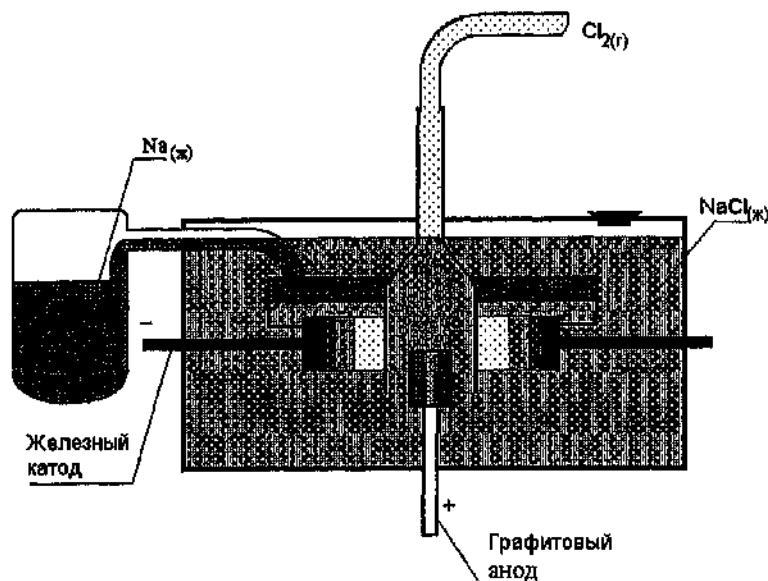
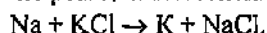


Рис. 10.4. Схема промышленного электролизера для получения металлического натрия

В центре электролизера располагается графитовый анод. Его окружает цилиндрический катод, изготовленный из литой стали. Electroды разделены металлической сеткой (на схеме не показана), которая препятствует взаимодействию Na_(ж), выделившегося на катоде, и Cl_{2(r)}, который образуется на аноде. Металлический Na_(ж) всплывает на поверхность электролита (его плотность меньше, чем у электролита) и далее отводится в специальный резервуар – сборник металла. Хлор удаляется из электролизера в виде газа.

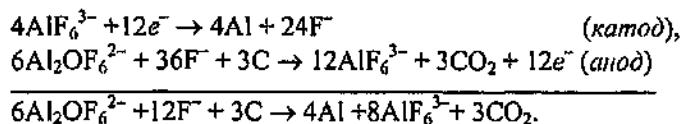
Подобным образом можно произвести металлический калий. Но чаще его получают по реакции вытеснения



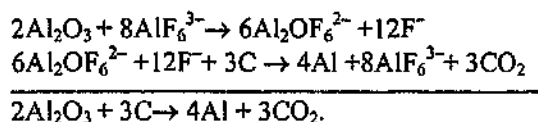
Расплав нагревают до 850...870 °С, калий удаляется из расплава в виде паров, а натрий не испаряется и остается в расплаве, что обеспечивает ход реакции в указанном направлении.

Производство алюминия. Оно также основано на электролизе расплавленных солей. Главными компонентами расплава являются Al_2O_3 и Na_3AlF_6 (криолит). Добавка криолита позволяет понизить температуру расплава до 950°C (для чистой Al_2O_3 $T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$). В расплав добавляют также небольшие количества CaF_2 и AlF_3 . Типичный состав электролита (%): $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 85$, $\text{CaF}_2 - 5$, $\text{AlF}_3 - 5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5$. Полагают, что Al_2O_3 , добавленный в расплавленный криолит, взаимодействует с ним по реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{AlF}_6^{3-} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-} + 6\text{F}^-$.

Электролиз расплава проводят в стальном чане, который одновременно служит катодом. Аноды изготавливают из графита. Напряжение внешнего источника постоянного тока – около $4,5\text{ В}$. На электродах при электролизе протекают полуреакции



Если исходить из того, что в электролит вводят Al_2O_3 , то суммарная реакция приобретает вид

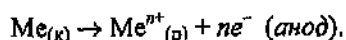


Последняя суммарная реакция отражает сущность процесса в целом. Но если эту реакцию проводить не путем электролиза, а в термическом режиме, то потребуются температура не менее 2000°C . При термическом восстановлении алюминия играет роль энтропийный фактор ($T\Delta S$).

При электролизе алюминий образуется и накапливается в расплавленном состоянии (температура плавления 660°C) и опускается на дно ванны. В ходе процесса электролиза расходуется материал анодов, и аноды постепенно восполняются. Используются самоспекающиеся аноды (углеродный порошок спекается по мере вхождения в зону повышенных температур). На анодах могут выделяться наряду с CO_2 и другие продукты (O_2 , F_2). Из них F_2 обладает большей коррозионной активностью. В настоящее время в электролит добавляют Li_2CO_3 для ослабления коррозионных последствий процесса.

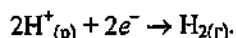
Коррозия металлов. Этот процесс во многих случаях связан с электрохимическими явлениями. *Коррозия* – процесс самопроизвольного разрушения металлов под воздействием окружающей среды, что является еще одним примером проявления второго закона термодинамики. При повышенных температурах металлы разрушаются преимущественно за счет *химической коррозии* (взаимодействие металлов с газами и другими реагентами), а при невысоких температурах обычно происходит *электрохимическая коррозия*. В результате коррозии ежегодно теряется 10–12 % производимого количества металлов. Поэтому важно понимать природу процессов коррозии и уметь защищать металлы от разрушения.

При электрохимической коррозии металл разрушается, участвуя в анодном процессе:

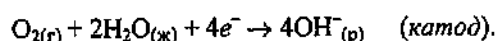


Если бы протекал только анодный процесс, то на поверхности анода произошло бы накопление избыточных электронов. Наступила бы *поляризация* анода. Коррозия имеет место, если наряду с анодным процессом происходит катодный процесс, вызывающий *деполяризацию* анода.

В присутствии ионов $\text{H}^{+}_{(р)}$ процесс коррозии протекает с *водородной деполяризацией*:

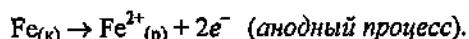


За счет кислорода воздуха может происходить процесс коррозии с *кислородной деполяризацией*:

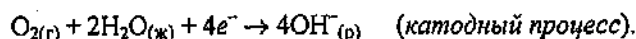


Для прохождения коррозии металла необходим также электропроводящий раствор, который обычно располагается в виде пленки на поверхности металла. Он легко образуется, т.к. на металле происходит конденсация паров воды из воздуха и в воде растворяются газы и другие вещества. Рассмотрим схему процесса электрохимической коррозии железа с кислородной деполяризацией (рис.10.5).

Представим каплю воды на поверхности железа. Железо склонно к окислению:



При растворении в воде кислорода возможно его участие в процессе восстановления:



За счет катодного процесса электроны удаляются с анода и происходит его деполяризация.

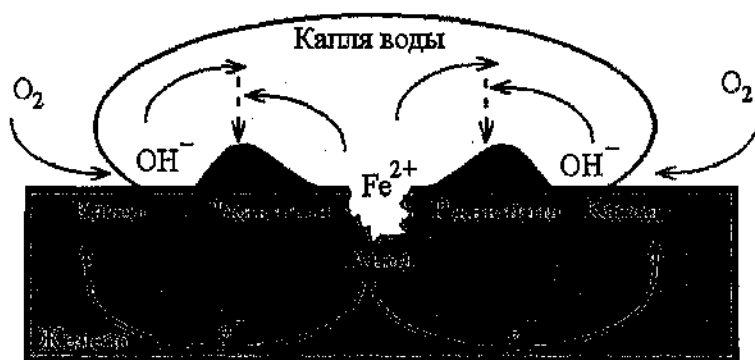


Рис.10.5. Схема коррозии железа с кислородной деполяризацией

На схеме показано, что анодный процесс развивается преимущественно вблизи центра капли, а катодный — с ее краев. Выделившиеся ионы $\text{Fe}^{2+}_{(p)}$ и $\text{OH}^{-}_{(p)}$ движутся навстречу друг другу и образуют $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В дальнейшем за счет кислорода воздуха гидроксид железа (II) окисляется до гидроксида железа (III), который теряет часть воды и переходит в гидратированный оксид железа (III).

Неровности поверхности металла способствуют электрохимической коррозии: выпуклые участки выполняют анодные функции, а вогнутые — катодные. Еще в большей степени коррозия стимулируется примесями в металле. Так, вкрапление в железо микрофаз цинка (более активного металла) приводит к образованию микрогальванических элементов, в которых цинк работает как анод, а железо — как катод. В паре Fe — Sn (Sn — менее активный металл) анодом становится Fe, а катодом Sn. Чистые металлы, не содержащие примесей и имеющие гладкую поверхность, в наибольшей мере противостоят электрохимической коррозии.

Защитные покрытия. Для защиты металлов от коррозии широко применяются *защитные покрытия*. Это могут быть покрытия металлами и неметаллами (химическими соединениями, красками). Железо часто покрывают цинком (оцинкованное железо), оловом (луженое железо), никелем, хромом, золотом и другими металлами. В оцинкованном железе роль анода берет на себя цинк, и при образовании микрогальванических пар он растворяется в первую очередь, а железо (катод) сохраняется.

В паре Fe — Sn соотношение электродных потенциалов обратное по сравнению с парой Fe — Zn. Железо как анод в микрогальваническом элементе разрушается, а олово сохраняется. Такое покрытие противостоит коррозии только до тех пор, пока сохраняется целостность защитного слоя олова. Луженое железо широко используется для приготовления герметичной тары при консервировании пищевой продукции, т.к. олово — малотоксичное вещество. Такую же функцию защиты от коррозии и в то же время декоративные функции выполняют покрытия золотом и другими благородными металлами.

Покрытие металла слоем краски или другого неметаллического вещества препятствует поступлению кислорода и влаги из атмосферы к катодным участкам на поверхности металла, затрудняет обмен ионами между анодными и катодными участками. Наступает поляризация электродов, и коррозия замедляется. Для защиты металла от коррозии важно сохранить целостность слоя краски. Если в защитном слое образуются дефекты, то кислород и влага достигают поверхности металла и включаются в окислительно-восстановительную реакцию. Процесс коррозии распространяется под слой краски. Это явление наблюдается, например, при коррозии кузова автомобиля, когда слой краски на металле нарушен.

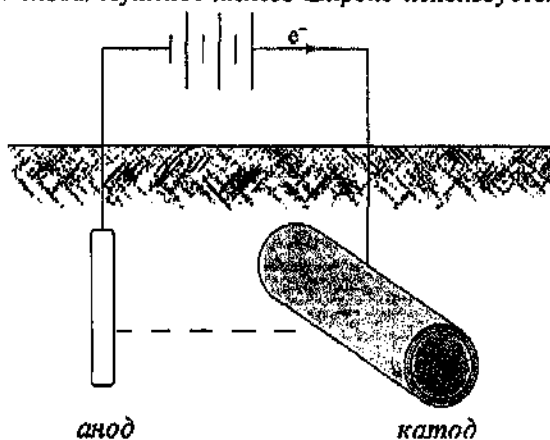


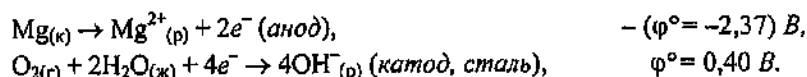
Рис. 10.6. Схема катодной защиты с подключением источника тока

Оксид на поверхности металла может *пассивировать* его, если слой оксида достаточно плотен и способен изолировать металл от окружающей среды. Примером является алюминий, покрытый оксидной пленкой. Алюминий – активный металл ($\varphi^\circ = -1,66 \text{ В}$), и если бы он не был пассивирован, то интенсивно разрушался бы за счет электрохимической коррозии.

Для защиты металлов от коррозии широко используются *ингибиторы коррозии*. Это – вещества, введение которых в относительно небольших количествах в агрессивную среду или в атмосферу, в упаковочные материалы, существенно замедляет коррозию. Ингибиторы коррозии условно подразделяются на адсорбционные и пассивирующие. Первые из них создают собственный слой на поверхности металла или блокируют активные центры коррозии. Пассивирующие ингибиторы коррозии способствуют образованию на металле защитных оксидных, гидроксидных и других пленок.

Катодная защита. Существует чисто электрохимический метод защиты металлов от коррозии – катодная защита. Идея метода состоит в том, что электродный потенциал металла защищаемой конструкции сдвигают на 50 – 200 мВ в отрицательную сторону от его стандартного значения путем присоединения конструкции к катоду внешнего источника тока, а к аноду подключают железный лом, помещенный в ту же среду, и обрекают его на разрушение (рис. 10.6).

Протекторная защита. Заключается в образовании гальванической пары, катодом которой служит металл защищаемой конструкции, а анодом – *протектор* из более активного металла. Так, протекторы из магниевых сплавов ослабляют коррозию стальных корпусов морских судов. При коррозии протекают полуреакции



Разрушению подвергается только металл протектора.

Различные методы защиты металлов от коррозии широко используются на практике. Однако следует иметь в виду, что любые из них не дают полной гарантии сохранения конструкций металлов. Например, электрохимический метод обеспечивает степень защиты 80 – 90 %.

Список рекомендуемой литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998. 558 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высш. шк., 1987. 295 с.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
4. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 187 с.
5. Делимарский Ю.К. Электролиз: Теория и практика. Киев: Техніка, 1982. 167 с.
6. Шульц М.М., Писаревский А.М., Полозова И.П. Окислительный потенциал. Теория и практика. Л.: Химия, 1984. 168 с.
7. Корица И. Ионы, электроды, мембраны: Пер. с чеш. М.: Мир, 1983. 264 с.
8. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.

Вопросы к главе 10

- 10.1. Окислительно-восстановительную реакцию можно провести, когда реагенты находятся в смешанном растворе или когда их растворы разделены и помещены в разные ячейки гальванического элемента. Равноценны ли эти варианты для прохождения одних и тех же пар полуреакций? Как в условиях каждого из этих вариантов выполняется передача электронов от восстановителя к окислителю в ходе окислительно-восстановительной реакции?
- 10.2. Для работы гальванического элемента важно, чтобы его электрическая цепь была замкнута. Какова роль электродов в создании электрической цепи? Почему растворы анолита и католита контактируют через мембрану или солевой мостик, но не соединяются внутри гальванического элемента проводником первого рода?
- 10.3. Что представляет собой потенциалоопределяющая реакция? Существует ли различие между потенциалоопределяющими реакциями, протекающими на металлических (обратимых) и окислительно-восстановительных (инертных) электродах?
- 10.4. Стандартные электродные потенциалы различных материалов измеряют относительно стандартного водородного электрода. Почему значение φ° для одного и того же металла не изменяется, если его измеряют относительно другого электрода сравнения, например каломельного электрода?
- 10.5. Одна и та же полуреакция может быть охарактеризована восстановительным и окислительным потенциалами. Каково соотношение между ними? Какой из этих потенциалов принят в качестве электродного потенциала? Что означает положительный или отрицательный знак электродного потенциала?
- 10.6. Если гальванический элемент включает в себя пару электродов, изготовленных из разных металлов, то как определить среди них анод и катод, если известны соответствующие им значения φ° ?
- 10.7. Почему величину ЭДС гальванического элемента измеряют при отсутствии тока в его электрической цепи и как это выполняют?
- 10.8. Как вычисляют ЭДС гальванического элемента, используя стандартные восстановительные потенциалы электродов?
- 10.9. Какая взаимосвязь существует между величинами E° , $w_{\text{макс}}$, ΔG и K как характеристиками гальванического элемента? В каких единицах СИ измеряется каждая из этих величин и какие соотношения между единицами СИ используются при проведении расчетов, если от одной из этих величин, например E° , переходят к другим?
- 10.10. Как вычисляют величину ЭДС гальванического элемента, если условия (концентрации растворенных веществ, парциальные давления газов, температура) не являются стандартными?

10.11. Уравнение Нернста нередко записывают в двух формах:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{и} \quad E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q'.$$

Что выражают величины Q и Q' , какое соотношение должно быть между ними? Можно ли определить по величине Q , насколько более или, наоборот, менее полно идет реакция в заданных условиях по сравнению со стандартными условиями? Обоснуйте ответ на этот вопрос.

10.12. Стандартный электродный потенциал лития имеет более отрицательное значение, чем электродные потенциалы других щелочных металлов. Однако, судя по величине потенциала ионизации, литий обладает меньшей восстановительной способностью по сравнению с другими щелочными металлами. Как можно объяснить это кажущееся противоречие? Каким образом на величину электродного потенциала металла влияет растворитель, в который переходят ионы металла?

10.13. В соответствии с величиной стандартного электродного потенциала металлическая медь не должна вытеснять водород из раствора HCl , но известно, что она растворяется в концентрированном растворе HCl . Объясните это явление.

10.14. Почему получаются разные продукты при электролизе расплава NaCl и разбавленного водного раствора NaCl ?

10.15. Можно ли при электролизе расплавов или растворов солей проводить окислительно-восстановительные реакции, для которых $\Delta G > 0$?

10.16. Объясните, почему возможно выделение из водных растворов при электролизе таких металлов, как Pb , Sn , Ni , Cr , Fe , Zn , стандартные электродные потенциалы которых имеют отрицательные значения по сравнению со стандартным электродным потенциалом водорода.

10.17. Как перенапряжение влияет на порядок разряда анионов на аноде?

10.18. Объясните взаимосвязь между числом Фарадея и количествами веществ, которые разряжаются на электродах при электролизе.

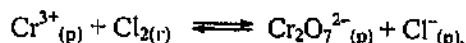
10.19. Предельную разность потенциалов ($\approx 5 \text{ В}$) имеет пара литий – фтор. Предложите идею гальванического элемента, в котором можно было бы реализовать окислительно-восстановительную реакцию между литием и фтором.

10.20. Перезарядка свинцового аккумулятора сокращает срок его службы. Предложите возможные механизмы этого явления.

10.21. В чем преимущества и недостатки получения электрической энергии в топливном элементе по сравнению с традиционным способом сжигания топлива и преобразования тепловой энергии в электрическую?

Задачи для самостоятельного решения к главе 10

10.22. Дана окислительно-восстановительная реакция



Задание: а) составьте сбалансированное уравнение; б) вычислите величину E° ; в) осуществите эту же реакцию в гальваническом элементе, составьте уравнения полуреакций, протекающих на электродах; г) приведите условную схему гальванического элемента.

10.23. Железный и цинковый электроды использованы для составления следующих электрохимических цепей: а) Fe и Zn соединены проводником первого рода и погружены в общий раствор FeSO_4 ; в) Fe и Zn погружены в растворы их солей, разделенные мембраной. К Fe подключен положительный полюс внешнего источника тока, к Zn – отрицательный полюс. ЭДС внешнего источника тока 1 В. Покажите, какие электродные процессы будут протекать в каждом случае, и определите в каждой паре электродов, какой из них является анодом, а какой – катодом.

10.24. Рассмотрите гальванический элемент, имеющий условное обозначение $\text{Zn}_{(к)} | \text{Zn}^{2+}_{(p)} || \text{Ag}^{+}_{(p)} | \text{Ag}_{(к)}$. Вычислите его ЭДС при следующих условиях:

а) $[\text{Zn}^{2+}] = 1,00 \text{ M}$, $[\text{Ag}^{+}] = 1,00 \text{ M}$;

б) $[\text{Zn}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Ag}^{+}] = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$;

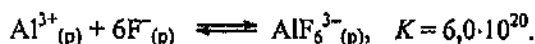
в) $[\text{Zn}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{Ag}^{+}] = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M}$;

г) сформулируйте вывод о влиянии концентрации ионов Zn^{2+} и Ag^{+} в растворах на величину ЭДС.

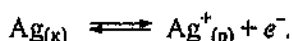
10.25. Вычислите величину E° для реакции



если известна константа равновесия (при 25 °C) для реакции

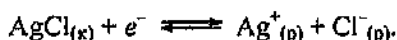


10.26. Для серебряного обратимого электрода потенциалопределяющей является реакция



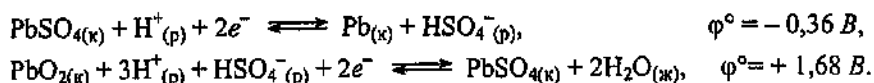
Задание: а) вычислите константу равновесия этой реакции; б) вычислите величину ΔG_f° для $\text{Ag}^{+}_{(p)}$.

10.27. Для хлорсеребряного электрода потенциалопределяющая реакция



Задание: а) вычислите значение E° для этой реакции; б) зная величину φ° , вычислите $\text{PP}(\text{AgCl})$ при 298 K. Значения $\Delta G_f^\circ \{\text{Ag}^{+}_{(p)}\}$, $\Delta G_f^\circ \{\text{Cl}^{-}_{(p)}\}$ и $\varphi^\circ_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}$ выпишите из справочной литературы.

10.28. В свинцовом аккумуляторе потенциалопределяющими являются реакции



Вычислите значения: а) ЭДС; б) константы равновесия K_{298} .

10.29. Используя уравнения $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ и $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, выведите зависимость E° от T . Как можно применить выведенную зависимость для определения значений ΔH° и ΔS° ? Используйте выведенную зависимость для вычисления напряжения свинцового аккумулятора при -20°C , если известно, что $E^\circ = 2,04 \text{ В}$ при 25°C , $\Delta H^\circ = -315,9 \text{ кДж}$ и $\Delta S^\circ = 263,5 \text{ Дж/К}$.

10.30. Концентрационный гальванический элемент включает в себя два серебряных электрода. Первый из них опущен в раствор $[\text{Ag}^+] = 1,00 \text{ М}$, а второй – в раствор $[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ М}$. Для каждого электрода определите, какую функцию он выполняет – анода или катода. Вычислите значение E° для гальванического элемента, учитывая перенос электричества только за счет катионов Ag^+ .

10.31. Рассмотрим две окислительно-восстановительные реакции, для одной из которых $E^\circ = 1,00 \text{ В}$, а для другой $E^\circ = -1,00 \text{ В}$. В обоих случаях превращение потребовало $0,5 \text{ моль } \text{e}^-$. Задание: а) вычислите значение ΔG° для каждой реакции; б) определите возможность ее самопроизвольного протекания.

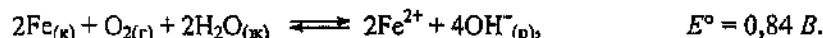
10.32. При электролизе раствора NiSO_4 использованы платиновые электроды. На катоде произошло выделение $\text{Ni}_{(\text{к})}$, на аноде – $\text{O}_{2(\text{г})}$. Объясните причину выделения на электродах именно этих продуктов. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

10.33. В растворе одновременно содержатся ионы Ag^+ и Cu^{2+} . Их концентрации: $[\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ М}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ М}$. Сделайте заключение о порядке выделения металлов на катоде в начале процесса электролиза.

10.34. При электролизе водного раствора KCl на электродах выделились газы. Задание: а) определите, какой газ выделился на катоде, а какой – на аноде; б) вычислите массу каждого выделившегося газа, если через электролитическую ячейку пропущен ток силой $10,0 \text{ А}$ в течение 10 мин .

10.35. Раствор содержит соль серебра. Определите продолжительность процесса электролиза при силе тока $20,0 \text{ А}$, необходимую для выделения $5,0 \text{ г } \text{Ag}_{(\text{к})}$.

10.36. При коррозии железа на воздухе (в присутствии O_2) протекает окислительно-восстановительная реакция



Задание: а) составьте уравнения полуреакций, протекающих на анодных и катодных участках поверхности металла; б) выведите общее уравнение, выражающее зависимость E от $[\text{OH}^-]$; в) сделайте вывод о том, как влияет на коррозию понижение pH жидкой среды, образующей пленку на поверхности металла.

Правила действий с приближенными числами

Точные и приближенные числа. При решении практических задач редко приходится иметь дело с *точными* числами. Конечно, число атомов в простейшей молекуле можно определить точно. И стехиометрические коэффициенты в уравнениях простых химических реакций выражаются точными числами. Такие числа можно считать абсолютно достоверными. Однако число подобных примеров весьма ограничено. Результаты же измерений всегда являются *приближенными* (хотя бы из-за ограниченной точности измерительных приборов). Приходится учитывать реальные возможности применяемого метода измерения. Например, масса вещества, взвешенного на теххимических весах, может быть равна 1,00 г, а на аналитических весах — 1,0000 г. Таким образом, измеренные с помощью разных приборов физические величины выражаются неодинаковыми *приближенными числами*.

Приближенные числа включают *значащие* и *незначащие* цифры. Значащими называют все достоверно известные цифры и первую из недостоверных. В отсутствие статистических критериев недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре. Значащими могут быть отличные от нуля цифры 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Так, если масса вещества выражается величиной 9,371 г, то все четыре цифры в этом числе являются значащими. Нули, расположенные в середине числа, являются значимыми. Но нули, расположенные перед значащими цифрами, — всегда незначащие и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. В отличие от них нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. А вот нули в конце числа могут быть значимы и незначимы.

П р и м е р ы: 10,01%, 0,074 г/л, 150,0 г, 5000 мл. В первом примере оба нуля значимы и всего в числе четыре значащие цифры. Во втором примере нули незначащие и в заданном числе две значащие цифры. В третьем примере все нули значимы. В четвертом примере нули незначащие, если они поставлены взамен неизвестных цифр и приведенное число имеет одну значащую цифру. Нули после значащих цифр становятся значащими, если они обеспечены точностью измерения. Так, в числе 5000 мл может быть четыре значащие цифры, если объем измерен с точностью ± 1 мл. Таким образом, особую неопределенность по числу значащих цифр представляет число с нулями, такое как 5000 мл. Для снятия неопределенности такие числа принято записывать в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . Так, объем раствора, равный 5000 см^3 , в зависимости от числа значащих (гарантированных) цифр можно записать числами $5 \cdot 10^3 \text{ см}^3$; $5,0 \cdot 10^3 \text{ см}^3$; $5,00 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ и $5,000 \cdot 10^3 \text{ см}^3$. Число значащих цифр в этих числах возрастает от одной до четырех. Так, первое из этих чисел гарантирует измерение объема с точностью $\pm 1000 \text{ см}^3$, а последнее — с точностью $\pm 1 \text{ см}^3$.

Действия с приближенными числами подчиняются определенным правилам:

1. Правила округления значащих цифр всегда связаны с введением некоторой погрешности от округления. При округлении числа поступают следующим образом: отбрасывают последнюю цифру, если она ≤ 4 , или увеличивают на одну единицу предпоследнюю цифру, если последняя цифра, которую отбрасывают, > 5 . При округлении последней цифры 5 поступают по-разному в зависимости от того, четная или нечетная предпоследняя цифра, и стремятся к тому, чтобы эта цифра осталась четной (после отбрасывания последней цифры 5) или стала четной за счет прибавления к ней единицы (также после отбрасывания последней цифры 5). **П р и м е р ы** округления: $2,753 \rightarrow 2,75$, $2,756 \rightarrow 2,76$, $2,755 \rightarrow 2,76$, но $2,785 \rightarrow 2,78$.

2. При сложении и вычитании приближенных чисел результат должен иметь столько значащих цифр после запятой, сколько содержится в приближенном числе с наименьшим числом цифр:

$$\begin{array}{r} \text{П р и м е р:} \\ + \quad 3,0765 \text{ г} \\ \quad 2,91 \text{ г} \\ \hline (5,9865) \\ 5,99 \text{ г} \end{array}$$

Следовательно, результат сложения равен 5,99 г. Обратите внимание на то, что масса вещества выражена в одинаковых единицах. Очевидно, нельзя проводить операции сложения и вычитания с числами 2,0 кг и 1500 г, не приводя их к одинаковым единицам.

Числа, содержащие степени, перед операциями сложения или вычитания преобразуют, приводя показатели степеней к наибольшему из них.

П р и м е р. Необходимо сложить числа: $2,0 \cdot 10^{-3} + 1,01 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-5}$. Выполним с учетом сказанного операцию сложения: $0,20 \cdot 10^{-2} + 1,01 \cdot 10^{-2} + 0,004 \cdot 10^{-2} = 1,21 \cdot 10^{-2}$.

3. При умножении и делении результат содержит столько значащих цифр, сколько их включает приближенная величина с наименьшим числом значащих цифр.

$$\text{П р и м е р: } M(\text{KOH}) = \frac{1,11 \text{ г/см}^3}{56,105 \text{ г/моль}} \cdot \frac{1000 \text{ см}^3}{1 \text{ дм}^3} = 19,8 \text{ моль/дм}^3.$$

Результат вычисления имеет такое же число значащих цифр, как и наименее точно измеренная величина 1,11 г/см³. Цифры 1000 см³ и 1 дм³, входящие в фактор пересчета, заданы (т.е. не измерены) и являются точными числами.

Более строгий подход к оценке значимости произведения или частного основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Его обсуждение проводится в специальной литературе.

4. При возведении в квадрат или куб результат включает столько значащих цифр, сколько их имеет возводимое в степень приближенное число. При извлечении квадратного или кубического корня в результат следует включить столько значащих цифр, сколько их имеет цифра под корнем.

$$\text{П р и м е р ы: } (25,44 \text{ см})^2 = 647,2 \text{ см}^2,$$

$$\sqrt[3]{59,3 \text{ см}^3} = 3,90.$$

Отметим, что приведенное правило является приближенным и его использование допустимо при возведении в небольшую степень и при извлечении квадратного или кубического корня.

5. При логарифмировании количество значащих цифр в мантиссе равно количеству цифр, которое содержал нестепенной член числа.

П р и м е р ы:

$$\log 0,1 = -1; \quad \log 0,1 \cdot 10^{-2} = -3; \quad \log 0,10 \cdot 10^{-5} = -5,0.$$

6. В промежуточных результатах вычислений принято оставлять на одну цифру больше, чем рекомендуют правила. В конечном результате эта цифра отбрасывается с учетом правил округления.

Приложение 2

Некоторые математические выражения, применяемые при расчетах в области химии

Действия с логарифмами. Вспомним, что логарифмом числа N по основанию a (ограничимся основаниями a , равными 10 или $e = 2,718...$) называется показатель степени x , в которую нужно возвести a , чтобы получить число N . Логарифмы берутся только от безразмерных величин (чисел). Если логарифм берется от физической величины, то единицы опускаются и для вычислений оставляется только число.

П р и м е р ы. $\log_{10} 100 = 2$. Действительно, $N = 100 = 10^2$, поэтому $x = 2$.

Обозначения десятичных и натуральных логарифмов примем в соответствии с международными правилами: $\log_{10} N = x$ или $\log N = x$, что равнозначно $10^x = N$; $\log_e N = z$ или $\ln N = z$, что равнозначно $e^z = N$.

Рассмотрим более подробно десятичные и натуральные логарифмы.

Логарифмы чисел, больших единицы, положительны, меньших единицы — отрицательны. Логарифм единицы при основании $a = 10$ или $a = e$ равен нулю. Логарифм числа, равного основанию, есть 1.

П р и м е р ы: $\log 10 = 1$; $\log 0,5 = -0,30103$; $\log 10^{-5} = -5$; $\log 1 = 0$;

$$\log 0,005 = \log 5 + \log 10^{-3} = 0,69897 - 3,00000 = -2,30103;$$

$$\ln e = 1; \ln 2 = 0,69315;$$

$$\log e = 0,43429.$$

Часто используются зависимости:

$$\log x = 0,4343 \ln x \quad \text{и} \quad \ln x = 2,303 \log x.$$

Если известен $\log x = a$, то число x можно вычислить по правилу $x \approx 10^a$.

П р и м е р ы:

$$\log x = 7,860, \quad x = 10^{7,860} = 10^{0,860} \cdot 10^7 \approx 7,24 \cdot 10^7;$$

$$\log x = -4,750 = 0,250 - 5,000, \quad x = 10^{0,250} \cdot 10^{-5} = 1,78 \cdot 10^{-5}.$$

Логарифмическое уравнение эквивалентно показательному уравнению

$$\ln x = z, \quad x = e^z.$$

П р и м е р: $x = e^{30,4}, \quad \log x = \frac{30,4}{2,303} = 13,2, \quad x = 1,6 \cdot 10^{13}.$

Некоторые свойства логарифмов:

если $a, b > 0$, то

$$\log ab = \log a + \log b; \quad \log \frac{a}{b} = \log a - \log b;$$

$$\log a^n = n \log a; \quad \log a^{1/n} = \frac{1}{n} \log a.$$

Некоторые свойства показательных функций при $a > 0$ и $a \neq 1$:

$$a^x \cdot a^y = a^{(x+y)}, \quad \frac{a^x}{a^y} = a^{(x-y)}, \quad a^{-x} = \frac{1}{a^x};$$

$$a^{1/x} = \sqrt[x]{a}; \quad (a^x)^y = a^x \cdot a^x.$$

Решение квадратных уравнений. Химические зависимости нередко выражаются в форме квадратных уравнений типа

$$ax^2 + bx + c = 0, \quad a \neq 0.$$

Решение уравнения

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

При $(b^2 - 4ac) > 0$ корни действительны, при $(b^2 - 4ac) = 0$ корни действительны и равны между собой, а при $(b^2 - 4ac) < 0$ корни комплексные.

Производные и дифференциалы. Физический смысл производной — скорость изменения (функции). Понятие производной удобно обсуждать на примере скорости химических реакций. Если известно, например, изменение концентрации продукта реакции Δc за промежуток времени Δt , то средняя скорость реакции за данный промежуток времени составит $\Delta c / \Delta t$. Однако величина средней скорости химической реакции не выражает ее истинную скорость в любой момент времени.

Последняя определяется пределом, к которому стремится отношение $\Delta c / \Delta t$ при $\Delta t \rightarrow 0$:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Таким образом, скорость реакции или скорость изменения концентрации c вещества в момент времени t есть предел средней скорости для промежутка времени от t до $t + \Delta t$, когда $\Delta t \rightarrow 0$. Величи-

на $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$ носит название производной функции по аргументу t . В общем случае *производной функции* $y = f(x)$ по аргументу x называется предел отношения приращения функции Δy к приращению аргумента Δx , когда $\Delta x \rightarrow 0$.

С геометрической точки зрения производная функции $c = f(t)$ в точке t (пусть t_1) характеризует наклон, который имеет касательная к кривой $c = f(t)$ в точке t_1 по отношению к оси абсцисс (ее положительному направлению ot).

Операция отыскания производной некоторой функции называется *дифференцированием* этой функции.

Дифференциалом функции называется приращение функции, в нашем случае dc , которое получила бы функция, если бы зависимость выражалась не кривой, а касательной к ней в начальной точке интервала от t до $t + dt$. Для независимого переменного $dt = \Delta t$, где Δt – приращение независимого переменного (аргумента). Дифференциал функции $c = f(t)$

$$dc = c' \cdot dt,$$

где c' – производная функции.

Отсюда следует, что *дифференциал функции* равен произведению производной функции на дифференциал аргумента. Иными словами: дифференциал функции равен тому приращению, которое получила бы эта функция, если бы на участке от x до $x + dx$ (в нашем случае от t до $t + dt$) она изменялась с постоянной скоростью, такой как в точке t .

Из соотношения

$$c' = \frac{dc}{dt}$$

следует, что производная функции представляет собой отношение дифференциала функции к дифференциалу независимого переменного (аргумента).

Применение дифференциального исчисления к изучению какого-либо процесса заключается в том, что последний разбивают на ряд коротких процессов, каждый из которых можно принять как протекающий равномерно, и при этом приращение функции заменяют ее дифференциалом.

Ниже приведен ряд важных производных и дифференциалов.

Производная:

Постоянная величина C .

$$dC/dx = 0.$$

Функция $y = C \cdot u(x)$, где

C – постоянная величина.

$$d(C \cdot u)/dx = C \cdot du/dx.$$

Алгебраическая сумма $u + v$,

где u и v – функции от x .

$$d(u + v)/dx = du/dx + dv/dx.$$

Произведение $u \cdot v$, где u и

v – функций от x .

$$d(u \cdot v)/dx = u \cdot dv/dx + v \cdot du/dx.$$

Частное u/v , где u и v – функции от x .

$$d(u/v)/dx = \frac{1}{v} \cdot \frac{du}{dx} - \frac{u}{v^2} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Логарифмы $\ln u$ и $\ln x$:

$$\frac{d(\ln u)}{dx} = \frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dx},$$

$$\frac{d(\ln x)}{dx} = \frac{1}{x}.$$

Степенная функция $y = x^n$ и показательные

функции $y = e^x$, $y = a^x$ (при $a > 0$ и $a \neq 1$).

$$dx^n/dx = n \cdot x^{n-1},$$

$$de^x/dx = e^x,$$

$$dC^x/dx = C^x \ln C \quad (\text{при } C > 0, C \neq 1).$$

Дифференциал:

$$dC = 0.$$

$$d(C \cdot u) = C \cdot du.$$

$$d(u + v) = du + dv.$$

$$d(uv) = u \cdot dv + v \cdot du.$$

$$d(u/v) = \frac{1}{v} du - \frac{u}{v^2} dv.$$

$$d(\ln u) = \frac{du}{u},$$

$$d(\ln x) = \frac{dx}{x}.$$

$$d(x^n) = n \cdot x^{n-1} \cdot dx,$$

$$d(e^x) = e^x \cdot dx,$$

$$d(C^x) = C^x \ln C \cdot dx \quad (\text{при } C > 0, C \neq 1).$$

Частные производные. Необходимость в них возникает в тех случаях, когда функция зависит более чем от одной переменной. Например $u = f(x, y)$.

Выражение полного дифференциала

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

характеризует изменение функции du , когда x изменяется на dx и y изменяется на dy .

Частная производная $\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y$ выражает скорость, с которой изменяется u с изменением x при

постоянной y , а $\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x$ – скорость, с которой изменяется u с изменением y при постоянной x .

Интегралы. Вычисление интеграла сводится к разысканию функции по данному выражению ее дифференциала. Если функция $f(x)$ есть производная от функции $F(x)$, или $f(x)dx$ есть дифференциал от функции $F(x)$, т.е. $f(x)dx = dF(x)$, то функция $F(x)$ называется первообразной для функции $f(x)$.

Неопределенным интегралом выражения $f(x)dx$, или функции $f(x)$, называется общий вид ее первообразной функции. Неопределенный интеграл выражения $f(x)dx$ обозначается

$$\int f(x)dx = F(x) + C,$$

где $f(x)dx$ называется подынтегральным выражением, функция $f(x)$ – подынтегральной функцией, переменная x – переменной интегрирования; C – произвольная постоянная интегрирования. Интегрирование заключается в отыскании неопределенного интеграла данной функции.

Из каждой формулы дифференцирования при ее обращении получается соответствующая формула интегрирования. Готовые решения представляются в форме таблиц интегралов. В химии используются некоторые простые интегралы:

$$\int dx = x + C,$$

$$\int x^n \cdot dx = \frac{x^{n+1}}{(n+1)} + C \text{ при } n+1 \neq 0,$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C,$$

$$\int e^x \cdot dx = e^x + C,$$

$$\int a^x \cdot dx = \frac{a^x}{\ln a} + C \text{ (при } a > 0, a \neq 1),$$

где C – постоянная интегрирования.

Определенный интеграл от неотрицательной непрерывной на $[a, b]$ функции по конечному промежутку $[a, b]$ есть площадь, ограниченная графиком интегрируемой функции и расположенная между этим графиком и осью x и вертикальными прямыми, проведенными через точки $x = a$ и $x = b$, называемые пределами интегрирования. Определенный интеграл обозначается как

$$\int_a^b f(x)dx,$$

т.е. интеграл в пределах от a до b , где a – нижний предел, b – верхний предел. Примеры численного интегрирования обсуждаются в специальных руководствах. Некоторые наиболее часто встречающиеся в химических расчетах определенные интегралы (при $P > 0, V > 0, T > 0$) приведены ниже:

$$\int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1),$$

где P – постоянная;

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C \cdot dT}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln(T_2 / T_1),$$

$$\int_0^T CT \cdot dT = C \int_0^T T \cdot dT = \frac{1}{2} C \cdot T^2,$$

где C – постоянная;

$$\int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT = -\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) = \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

$$\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3),$$

где a , b и c – постоянные.

Ряды. При выполнении расчетов в области химии нередко применяют представления функций в виде рядов. Такой путь позволяет значительно упростить функцию. Чтобы представить функцию с необходимой точностью, в некоторых областях изменения переменной достаточно бывает взять только один или два члена ряда. Но это возможно лишь в определенных случаях.

Не имея возможности обсуждать виды и свойства рядов, отметим, что ряды представляют интерес для определенной области изменения переменных, называемой областью сходимости ряда. Практически важно, чтобы ряд сходил быстро и остаток ряда (его сумма за исключением небольшого числа первых членов) становился меньше допустимой погрешности. Будем исходить из того, что соответствующий анализ выполнен и приведенные в книге примеры использования сходящихся рядов при решении задач вполне корректны. Поэтому ограничимся лишь упоминанием использованных при расчетах рядов.

Примеры рядов:

$$(1 \pm x)^n = 1 \pm nx + \frac{n(n-1)x^2}{2!} \pm \frac{n(n-1)(n-2)x^3}{3!} \dots, (x^2 < 1);$$

где факториалы $2! = 1 \cdot 2$; $3! = 1 \cdot 2 \cdot 3$.

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots, (x^2 < \infty);$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 \dots, (x^2 < 1).$$

Приложение 3

Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц

Приставка	Обозначение		Множитель	Приставка	Обозначение		Множитель
	русское	международное			русское	международное	
тера	Т	T	10^{12}	санти	с	c	10^{-2}
гига	Г	G	10^9	милли	м	m	10^{-3}
мега	М	M	10^6	микро	мк	μ	10^{-6}
кило	к	k	10^3	нано	н	n	10^{-9}
гекто	г	h	10^2	пико	п	p	10^{-12}
дека	да	da	10	фемто	ф	f	10^{-15}
деци	д	d	10^{-1}	атто	а	a	10^{-18}

Приложение 4

Физические константы

Константа	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	1 а.е.м.	$1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,1003897 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	m_p	$5,4857990 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$ $1,6726231 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,0072765 \text{ а.е.м.}$ $1,6779286 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Число Авогадро	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Больцмана	k_B	$1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	$9,6485309 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Универсальная молярная газовая постоянная	R	$0,0820578 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль})$ $8,314510 \text{ кПа} \cdot \text{дм}^3 / (\text{К} \cdot \text{моль})$ $8,314510 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$ $8314,4255 \text{ л} \cdot \text{Па} / (\text{К} \cdot \text{моль})$
Молярный объем идеального газа	V_m	$22,414 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} (1 \text{ атм}, 0^\circ \text{C})$
Скорость света в вакууме	c	$2,9979246 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ϵ_0	$8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$
Ускорение силы тяжести	g	$981,56 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$

Приложение 5

Переходные множители для некоторых физических величин

$1 \text{ Дж} = 2,389 \cdot 10^{-1} \text{ кал},$	$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж};$
$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж},$	$1 \text{ Дж} = 6,242 \cdot 10^{18} \text{ эВ};$
$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3,600 \cdot 10^6 \text{ Дж},$	$1 \text{ Дж} = 2,778 \cdot 10^{-7} \text{ кВт} \cdot \text{ч};$
$1 \text{ эВ} = 96,485 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$	$1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 1,036 \cdot 10^{-5} \text{ эВ};$
$1 \text{ см}^{-1} = 11,96 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$	$1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 8,360 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1};$
$1 \text{ эВ} = 8,067 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1},$	$1 \text{ см}^{-1} = 1,240 \cdot 10^{-4} \text{ эВ};$
$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па},$	$1 \text{ Па} = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ атм};$
$1 \text{ мм рт.ст.} = 133,3 \text{ Па},$	$1 \text{ Па} = 0,00750 \text{ мм рт.ст.}$
$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.};$	$1 \text{ мм рт.ст.} = 0,001316 \text{ атм.}$

Приложение 6

Радиусы атомов и ионов *s*- и *p*-элементов, нм

Элементы групп							
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 0,037 H ⁻ 0,208 Li 0,152 Li ⁺ 0,059 (4) Na 0,186 Na ⁺ 0,102 (6) K 0,227 K ⁺ 0,133 (6) Rb 0,248 Rb ⁺ 0,149 (6) Cs 0,265 Cs ⁺ 0,170 (6)	Be 0,111 Be ²⁺ 0,027 (4) Mg 0,160 Mg ²⁺ 0,072 (6) Ca 0,197 Ca ²⁺ 0,100 (6) Sr 0,215 Sr ²⁺ 0,116 (6) Ba 0,217 Ba ²⁺ 0,136 (6)	B 0,080 B ³⁺ 0,012 (4) Al 0,143 Al ³⁺ 0,039 (4) Ga 0,122 Ga ³⁺ 0,062 (6) In 0,163 In ³⁺ 0,081 (6) Tl 0,170 Tl ³⁺ 0,088 (6)	C 0,077 C ⁴⁺ 0,015 (4) Si 0,117 Si ³⁺ 0,026 (4) Ge 0,123 Ge ⁴⁺ 0,039 (4) Sn 0,141 Sn ⁴⁺ 0,096 (6) Pb 0,175 Pb ²⁺ 0,119 (6)	N 0,055 N ³⁻ 0,146 (4) P 0,111 P ³⁻ 0,212 (4) As 0,125 As ³⁻ 0,222 (4) Sb 0,145 Sb ³⁺ 0,076 (6) Bi 0,155 Bi ³⁺ 0,117 (6)	O 0,060 O ²⁻ 0,140 (4) S 0,104 S ²⁻ 0,184 (4) Se 0,116 Se ²⁻ 0,198 (6) Te 0,143 Te ²⁻ 0,221 (6) Po 0,167 Po ⁴⁺ 0,094 (6)	F 0,072 F ⁻ 0,133 (6) Cl 0,099 Cl ⁻ 0,181 (6) Br 0,115 Br ⁻ 0,196 (6) I 0,133 I ⁻ 0,220 (6) At 0,145 At ⁻ 0,227 (6)	He 0,122 Ne 0,160 Ar 0,191 Kr 0,198 Xe 0,218 Rn 0,22

* Значения радиусов ионов соответствуют координационным числам 4 или 6 (указаны цифрами в скобках).

Приложение 7

Электроотрицательность *s*- и *p*-элементов по Полингу

Элементы групп							
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 2,20 Li 0,98 Na 0,93 K 0,82 Rb 0,82 Cs 0,79	Be 1,57 Mg 1,31 Ca 1,00 Sr 0,95 Ba 0,89	B 2,04 Al 1,61 Ga 1,81 In 1,78 Tl 2,04	C 2,55 Si 1,90 Ge 2,01 Sn 1,96 Pb 2,33	N 3,04 P 2,19 As 2,18 Sb 2,05 Bi 2,02	O 3,44 S 2,58 Se 2,55 Te 2,10 Po 2,0	F 3,98 Cl 3,16 Br 2,96 I 2,66 At 2,2	He (4,86)* Ne (4,60) Ar (3,36) Kr (2,98) Xe (2,59) Rn (2,12)

* В скобках приведены значения электроотрицательности по Маликену.

Приложение 8

Первые и более высокие энергии ионизации s- и p-элементов, кДж/моль

Элементы групп							
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 1360							He 2458
Li 520 7298	Be 932 1821 15385	B 830 2427 3660 25030	C 1126 2553 4620 6223 37830	N 1453 2857 4578 7475 9445	O 1361 3388 5300 7469 10989	F 1742 3374 6020 8407 11022	Ne 2156 3952 6122 9370 12177
Na 496 4562	Mg 738 1451 7733	Al 578 1817 2745 11578	Si 787 1577 3232 4356 16091	P 1012 1903 2912 4957 6274	S 1000 2251 3361 4564 7013	Cl 1251 2297 3822 5158 6540	Ar 1521 2666 3931 5771 7238
K 419 3051	Ca 590 1145 4912	Ga 579 1979 2963 6200	Ge 762 1537 3302 4410 9020	As 944 1798 2736 4837 6043	Se 941 2045 2974 4144 6590	Br 1140 2100 3500 4560 5760	Kr 1351 2350 3565 5070 6240
Rb 403 2633	Sr 550 1064 4210	In 558 1821 2705 5200	Sn 709 1412 2943 3930 6974	Sb 832 1595 2440 4260 5400	Te 869 1790 2698 3610 5669	I 1008 1846 3200	Xe 1170 2046 3100
Cs 376 2230	Ba 503 965 3460	Tl 590 1971 2878	Pb 716 1450 2082 4083 6640	Bi 703 1610 2466 4370 5400	Po 812 1870 2630	At 890 1940	Rn 1037 2100 2800

Приложение 9

Сродство к электрону атомов и одноатомных ионов
s- и p-элементов, кДж/моль

Элементы групп							
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H -73							He 0
Li -60	Be 0	B -27	C -122	N +7 N ⁻ +800	O -141 O ⁻ +780	F -328	Ne 0
Na -53	Mg 0	Al -44	Si -134	P -72	S -200 S ⁻ +590	Cl -349	Ar 0
K -48	Ca 0	Ga -29	Ge -120	As -77	Se -195 Se ⁻ +420	Br -324	Kr 0
Rb -47	Sr 0	In -29	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe 0
Cs -45	Ba 0	Tl -30	Pb -110	Bi -110	Po -180	At -270	Rn 0

Стандартные термодинамические свойства некоторых простых веществ, соединений и ионов при 298 К

Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
IA группа				Be(OH) _{2(к)}	-904	-815	52
H _{2(г)}	0	0	130,6	Mg _(к)	0	0	32,7
H _(г)	218,0	203,3	114,6	Mg _(г)	150	116	149
H ⁺ _(г)	1536,3	1517,1	108,8	Mg ²⁺ _(р)	-462	-456	-118
H ⁺ _(р)	0	0	0	MgO _(к)	-602	-569	27
Li _(к)	0	0	29,1	Mg(OH) _{2(к)}	-925	-834	64
Li _(г)	161	128	138,7	Ca _(к)	0	0	41,6
Li ⁺ _(г)	687,2	650,0	132,9	Ca ²⁺ _(р)	-543,0	-553,0	-55,2
Li ⁺ _(р)	-278,5	-293,8	14	CaO _(к)	-635,1	-603,5	38,2
LiF _(к)	-616,9	-588,7	35,7	Ca(OH) _{2(к)}	-987	-899	83
LiCl _(к)	-408	-384	59,3	Sr _(к)	0	0	54,4
LiBr _(к)	-351	-342	74,1	Sr ²⁺ _(р)	-546	-558	-35
LiI _(к)	-270	-270	85,8	SrO _(к)	-592	-562	56
Na _(к)	0	0	51,4	Ba _(к)	0	0	62,5
Na _(г)	107,8	77,3	153,6	Ba ²⁺ _(р)	-538	-561	10
Na ⁺ _(г)	609,8	574,9	147,9	BaO _(к)	-548	-520	72
Na ⁺ _(р)	-239,7	-261,9	60,2	IIA группа			
NaF _(к)	-575,4	-545,1	51,2	B _(к)	0	0	5,9
NaCl _(к)	-411,1	-384,0	72,1	B ₂ O _{3(к)}	-1272	-1193	54
NaBr _(к)	-361	-349	86,8	B(OH) ₄ ⁻	-1345	-1155	103
NaI _(к)	-288	-285	98,5	Al _(к)	0	0	28,3
NaOH _(к)	-427	-381	64	Al ³⁺ _(р)	-531	-490	-310
K _(к)	0	0	64,7	Al ₂ O _{3(к)}	-1676	-1582	51
K _(г)	89,2	60,7	160,2	AlOOH _(к)	-1005	-925	18
K ⁺ _(г)	514,2	481,2	154,5	Al(OH) _{3(к)}	-1290	-1155	68
K ⁺ _(р)	-251,2	-282,3	103	AlCl _{3(к)}	-704	-629	111
KF _(к)	-568,6	-538,9	66,6	IVA группа			
KCl _(к)	-436,7	-408,8	82,6	C _(графит)	0	0	5,69
KBr _(к)	-394	-380	95,9	C _(алмаз)	-2,60	3,87	2,44
KI _(к)	-328	-323	106,4	CO _(г)	-111,0	-137,2	197,5
KOH _(к)	-425	-379	79	CO _{2(г)}	-393,5	-394,4	213,7
Rb _(к)	0	0	69,5	CO _{2(р)}	-412,9	-386,2	121
Rb ⁺ _(р)	-246	-282	124	HCO ₃ ⁻ _(р)	-691,1	-586,8	92,0
Cs _(к)	0	0	85,2	CO ₃ ²⁻ _(р)	-676,3	-528,0	-57,1
Cs ⁺ _(р)	-248	-282	133	HCN _(р)	105	121	113
IIA группа				CN ⁻ _(р)	151	166	118
Be _(к)	0	0	10	CS _{2(ж)}	88	64	151
Be ²⁺ _(р)	-377,4	-375,7	-126,6	CNS ⁻ _(р)	72	89	
BeO _(к)	-599	-569	14	COCl _{2(р)}	-22	-206	284

Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Si _(к)	0	0	18	H ₂ S _(г)	-20,2	-33	206
SiO _{2(к)}	-911	-857	42	HS ⁻ _(р)	-17,7	12,6	61,1
Sn _(ж/к)	0	0	51,5	S ²⁻ _(р)	42	84	22
SnO _(к)	-285	-257	56	SO _{2(г)}	-296,8	-300,2	248,1
SnO _{2(к)}	-581	-520	52	HSO ₃ ⁻ _(р)	-626	-529	141
Pb _(к)	0	0	64,8	SO _{3(г)}	-396	-371	257
PbO _(к)	-219	-187	68	HSO ₄ ⁻ _(р)	-885,7	-752,9	130,9
PbO _{2(к)}	-277	-219	67	SO ₄ ²⁻ _(р)	-907,5	-742,0	20
Pb ²⁺ _(р)	1,7	-24,4	11	CaSO _{4(к)}	-1733	-1320	107
PbOH ⁺ _(р)		-226		CaSO ₄ ·2H ₂ O _(к)	-2025	-1800	195
VA группа				SrSO _{4(к)}	-1445	-1334	122
N _{2(г)}	0	0	191,5	BaSO _{4(к)}	-1475	-1363	132
NH _{3(г)}	-46	-16	193	VIIA группа			
NO _(г)	90,3	86,6	210,7	F _{2(г)}	0	0	202,7
NO _{2(г)}	33	51	240	F ⁻ _(р)	-330,1	-277,5	-13,6
NH ₄ NO _{3(к)}	-366	-184	151	HF _(г)	-273	-275	173,7
NH ₄ ⁺ _(р)	-132	-79	113	Cl _{2(г)}	0	0	223,0
NO ₂ ⁻ _(р)	-105	-37	140	Cl _(г)	121	105	165
NO ₃ ⁻ _(р)	-207	-111	146	Cl ⁻ _(г)	-234	-240	153
P _(бел/к)	0	0	41	Cl ⁻ _(р)	-167,5	-131,2	55,1
P _(красный)	-18	-12	24	HCl _(г)	-92,3	-95,3	186,8
P ₄ O _{10(к)}	-2940	-2685	229	ClO _{2(г)}	75	118	173
H ₂ PO ₄ ⁻ _(р)	-1296	-1130	90	ClO ⁻ _(р)	-107	-37	42
HPO ₄ ²⁻ _(р)	-1290	-1089	-33	ClO ₂ ⁻ _(р)	-66,5	17	101
PO ₄ ³⁻ _(р)	-1277	-1018	-222	ClO ₃ ⁻ _(р)	-99,2	-3,5	162
P ₂ O ₇ ⁴⁻ _(р)	-2257	-1906	-117	ClO ₄ ⁻ _(р)	-129	-8,7	182
Ca ₃ (PO ₄) _{2(к)}	-4126	-3890	241	Br _{2(г)}	30,9	3,1	245,4
H ₂ AsO ₄ ⁻	-905	-748	-119	Br _(г)	112	82	175
HAsO ₄ ²⁻	-902	-711	-4	Br _{2(ж)}	0	0	152,2
AsO ₄ ³⁻	-870	-639	-147	Br ⁻ _(р)	-121	-104	82
Bi ³⁺ _(р)	81,0	91,8	-175	Br ⁻ _(г)	-219		
VIA группа				HBr _(г)	-36	-53,6	198,6
O _{2(г)}	0	0	205,0	I _{2(к)}	0	0	116,1
O _{2(г)}	-11,7	16,5	110	I ⁻ _(р)	-55,9	-51,6	110,0
O _(г)	249,2	231,7	161,0	HI _(г)	25,9	1,3	206,3
O _{3(г)}	143	163	239	VIIIA группа			
H ₂ O _(г)	-241,8	-228,6	188,7	Xe _(г)	0	0	170
H ₂ O _(ж)	-285,8	-237,2	69,9	XeF _{6(г)}	-294		
H ₂ O _{2(ж)}	-188	-133	144	XeO _{3(г)}	402		
OH ⁻ _(р)	-230	-157	-10,5	IB группа			
S _(ромбич.)	0	0	31,9	Cu _(к)	0	0	33
S _{8(г)}	101	49	430	Cu ⁺ _(р)	72	50	-41

Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Вещество или ион	$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$\text{Cu}^{2+}_{(p)}$	64,4	65,0	-98,7	VIB группа			
$\text{CuO}_{(к)}$	-157	-130	43	$\text{Cr}_{(к)}$	0	0	23,8
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_{2(к)}$	-1050	-895	187	$\text{Cr}^{3+}_{(p)}$	-256	-216	310
$\text{Cu}_2\text{S}_{(к)}$	-80	-86	120	$\text{HCrO}_4^-_{(p)}$	-878	-765	184
$\text{CuS}_{(к)}$	-53	-54	67	$\text{CrO}_4^{2-}_{(p)}$	-880	-730	48
$\text{Ag}_{(к)}$	0	0	42,7	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(p)}$	-1490	-1300	264
$\text{Ag}^+_{(p)}$	105,6	77,1	73,5	$\text{Cr}_2\text{O}_3_{(к)}$	-1128	-1047	81
$\text{AgCl}_{(к)}$	-127,0	-109,8	96,0	$\text{CrO}_{3(к)}$	-579	-502	72
$\text{AgBr}_{(к)}$	-100,5	-96,5	107,1	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(к)}$	-858	-984	
$\text{AgI}_{(к)}$	-61,8	-66,3	115	HMoO_4^-		-866	
$\text{Ag}_2\text{S}_{(к)}$	-30,4	-40,5	145	MoO_4^{2-}	-997	-837	33
IIВ группа				$\text{HWO}_4^-_{(p)}$		-951	
$\text{Zn}_{(к)}$	0	0	29,6	$\text{WO}_4^{2-}_{(p)}$	-1073,2	-931,4	97,5
$\text{Zn}^{2+}_{(p)}$	-153,4	-147,2	-112,5	VIBB группа			
$\text{ZnO}_{(к)}$	-348,0	-318,2	43,9	$\text{Mn}_{(к)}$	0	0	31,8
$\text{Zn}(\text{OH})_{2(к)}$	-642	-554	81	$\text{Mn}^{2+}_{(p)}$	-220	-228	-74
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(p)}$		-859		$\text{MnO}_{(к)}$	-385	-363	60
$\text{Cd}_{(к)}$	0	0	51,5	$\text{Mn}(\text{OH})_{2(к)}$		-615	
$\text{Cd}^{2+}_{(p)}$	-75,4	-77,7	-73,5	$\text{Mn}_3\text{O}_4_{(к)}$	-1387	-1280	149
$\text{CdO}_{(к)}$	-258	-228	55	$\text{Mn}_2\text{O}_3_{(к)}$	-971	-893	110
$\text{Cd}(\text{OH})_{2(к)}$	-561	-474	96	$\text{MnOOH}_{(к)}$		-558	
$\text{CdS}_{(к)}$	-144	-141	71	$\text{MnO}_2_{(к)}$	-521	-466	53
$\text{Hg}_{(к)}$	0	0	76,0	MnO_4^{2-}		-494	
$\text{Hg}^{2+}_{(p)}$	171	165	-32	$\text{MnO}_4^-_{(p)}$	-518	-425	190
$\text{Hg}_2^{2+}_{(p)}$	172	154	85	$\text{MnS}_{(к)}$	-214	-218	87
$\text{HgCl}_{2(p)}$	-216	-173	155	ReO_4^-	-803	-710	205
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(к)}$	-265	-211	193	VIBB группа			
$\text{HgO}_{(к)}$	-91	-59	70	$\text{Fe}_{(к)}$	0	0	27
$\text{HgS}_{(к)}$	-47	-43	96	$\text{Fe}^{2+}_{(p)}$	-79	-89	-138
IIIВ группа				$\text{Fe}^{3+}_{(p)}$	-48	-4,6	-316
$\text{U}_{(к)}$	0	0	50	$\text{Fe}_3\text{C}_{(к)}$	21	15	108
$\text{UO}_{2(к)}$	-1084	-1029	78	$\text{FeO}_{(к)}$	-272	-251	60
$\text{UF}_6_{(г)}$	-2113	-2029	380	$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(к)}$	-1117	-1013	146
IVВ группа				$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)}$	-826	-742	89
$\text{TiO}_{2(к)}$	-945	-890	50	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(к)}$	-570	-487	88
$\text{TiCl}_4_{(г)}$	-763	-727	355	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(к)}$		-700	
VB группа				$\text{Co}_{(к)}$	0	0	30
V^{2+}	-227	-217	-134	$\text{Co}^{2+}_{(p)}$	-92	135	-115
V^{3+}	-263	-242	-238	$\text{CoO}_{(к)}$	-238	-215	53
VO^{2+}	-488	-446	-140	$\text{Ni}_{(к)}$	0	0	30
VO_2^+	-650	-586	-42	$\text{Ni}^{2+}_{(p)}$	-54	-46	-129
VO_3^-	-891,2	-783,7	41,1	$\text{NiO}_{(к)}$	-240	-211	38
VO_4^{3-}		-902		$\text{NiS}_{(к)}$	-85	-86	66

Органические соединения

Вещество или ион		$\Delta H_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_f^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$\text{CH}_4(\text{г})$	Метан	-75	-51	186
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	Ацетилен	227	209	201
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	Этилен	52	68	219
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	Этан	-84,7	-32,9	229,5
$\text{C}_3\text{H}_{4(\text{г})}$	Пропин	185	194	248
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})$	Пропен	20,9	62,7	266,9
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$	Пропан	-104	-24	270
$\text{C}_4\text{H}_6(\text{г})$	1-Бутин	110	150	278
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{г})$	1,2-Бутадиен	162	198	293
$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	1-Бутен	-0,15	71	307
$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	n-Бутан	-126	-17	310
$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	Изобутан	-134	-21	294
$\text{C}_5\text{H}_{10(\text{г})}$	1-Пентен	-21	79	345
$\text{C}_5\text{H}_{12(\text{г})}$	n-Пентан	-146,3	-84	348,6
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	Бензол	49	125	173
$\text{C}_6\text{H}_{12(\text{г})}$	Циклогексан	-123	32	298
$\text{C}_6\text{H}_{14(\text{г})}$	n-Гексан	-167,0	-0,3	387,0
$\text{C}_7\text{H}_8(\text{ж})$	Толуол	12	114	219
$\text{CF}_4(\text{г})$	Тетрафторметан (четырёхфтористый углерод)	-911	-866	261
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{г})$	Хлорметан	-84	-60	234
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{ж})$	Дихлорметан	-117	-63	179
$\text{CHCl}_3(\text{ж})$	Трихлорметан (хлороформ)	-132	-72	203
$\text{CCl}_4(\text{ж})$	Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод)	-139	-69	214
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	Метанол	-239	-166	127
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	Этанол	-278	-175	161
$\text{HCHO}(\text{г})$	Формальдегид	-116	-110	219
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г})$	Уксусный альдегид	-166	-143	266
$\text{HCOOH}(\text{ж})$	Муравьиная кислота	-409	-346	129
$\text{HCOO}^-(\text{р})$	Формиат-ион	-420	-350	92
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж})$	Уксусная кислота	-484	-389	160
$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{р})$	Ацетат-ион	-486	-369	88
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{к})$	Щавелевая кислота	-826,8		120,1
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{р})$	Оксалат-ион	-819	-674	46
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{ж})$	Этиленгликоль	-454	-322	167
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{ж})$	Ацетон	-248	-155	220
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2(\text{ж})$	Глицерин	-668	-477	204
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{ж})$	Нитробензол	16	146	224
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}(\text{ж})$	Фенол	-156	-41	142
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{ж})$	Гидрохинон	-363	-207	140
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{ж})$	Анилин	35	153	199
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}(\text{ж})$	Циклогексанол	-349	-134	200
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$	Глюкоза	-1275	-911	212

Константы ионизации кислот и оснований при 298 К

Кислоты или основания	Формула	K_K или K_O
Кислоты		
Ортоборная	H_3BO_3	$K_K = 5,9 \cdot 10^{-10}$
Угольная	H_2CO_3	$K_K = 4,3 \cdot 10^{-7}$
	HCO_3^-	$K_{K2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Циановодородная	HCN	$K_K = 4,9 \cdot 10^{-10}$
Азотистая	HNO_2	$K_K = 4,5 \cdot 10^{-4}$
Фосфористая	H_3PHO_3	$K_{K1} = 1,6 \cdot 10^{-2}$
		$K_{K2} = 7 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная	H_3PO_4	$K_{K1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^-$	$K_{K2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	$K_{K3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$
Ортомышьяковая	H_3AsO_4	$K_{K1} = 5 \cdot 10^{-3}$
	$H_2AsO_4^-$	$K_{K2} = 8 \cdot 10^{-8}$
	$HAsO_4^{2-}$	$K_{K3} = 6 \cdot 10^{-10}$
Перекись водорода	H_2O_2	$K_K = 1,0 \cdot 10^{-12}$
Сернистая	H_2SO_3	$K_{K1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$
	HSO_3^-	$K_{K2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$
Серная (гидросульфат-ион)	HSO_4^-	$K_{K2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$
Сероводородная	H_2S	$K_{K1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$
	HS^-	$K_{K2} = 1,2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$K_K = 6,8 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	$HCIO$	$K_K = 3,5 \cdot 10^{-8}$
Муравьиная	$CHOOH$	$K_K = 1,7 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	C_2H_3OOH	$K_K = 1,7 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая	C_3H_5OOH	$K_K = 1,3 \cdot 10^{-5}$
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$K_{K1} = 6,5 \cdot 10^{-2}$
		$K_{K2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	C_7H_5OOH	$K_K = 6,3 \cdot 10^{-5}$
Фенол	C_6H_5OH	$K_K = 1,1 \cdot 10^{-10}$
Аскорбиновая	$C_6H_7O_4(OH)_2$	$K_{K1} = 7,9 \cdot 10^{-5}$
		$K_{K2} = 1,6 \cdot 10^{-12}$
Лимонная	$C_6H_7O_4(OH)_3$	$K_{K1} = 8,4 \cdot 10^{-4}$
		$K_{K2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$
		$K_{K3} = 4,1 \cdot 10^{-6}$
Основания		
Аммиак	NH_3	$K_O = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Метиламин	CH_3NH_2	$K_O = 4,4 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$K_O = 5,1 \cdot 10^{-4}$
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$K_O = 6,5 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	$K_O = 5,6 \cdot 10^{-4}$
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	$K_O = 1,3 \cdot 10^{-3}$
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	$K_O = 4,0 \cdot 10^{-4}$
Гидразин	N_2H_4	$K_O = 3,0 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	NH_2OH	$K_O = 1,1 \cdot 10^{-8}$
Карбамид	$(NH_2)_2CO$	$K_O = 1,5 \cdot 10^{-14}$
Пиридин	C_5H_5N	$K_O = 1,7 \cdot 10^{-9}$
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$K_O = 3,8 \cdot 10^{-10}$

Приложение 12

Значения произведений растворимости малорастворимых электролитов при 298 К

Электролит	ПР	Электролит	ПР	Электролит	ПР
MgF ₂	$6,4 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ CO ₃	$9,0 \cdot 10^{-15}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-15}$	PbSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-8}$
SrF ₂	$7,9 \cdot 10^{-10}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-26}$	Ag ₂ SO ₄	$1,2 \cdot 10^{-5}$
BaF ₂	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-31}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
PbF ₂	$4 \cdot 10^{-8}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$	PbS	$2,7 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$	MnS	$2,3 \cdot 10^{-10}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-54}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-11}$	CoS	$5 \cdot 10^{-21}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	Ca(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-6}$	NiS	$3 \cdot 10^{-20}$
Hg ₂ Br ₂	$1,3 \cdot 10^{-22}$	Al(OH) ₃	$4,3 \cdot 10^{-33}$	CuS	$8,5 \cdot 10^{-36}$
PbBr ₂	$4,6 \cdot 10^{-6}$	Sn(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-27}$	Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	Pb(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-15}$	ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$
Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
PbI ₂	$6,4 \cdot 10^{-9}$	Mn(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-13}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Li ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Fe(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-15}$	SrCrO ₄	$3,5 \cdot 10^{-5}$
MgCO ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₃	$2,4 \cdot 10^{-39}$	BaCrO ₄	$8,5 \cdot 10^{-11}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	Co(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-16}$	PbCrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-16}$
SrCO ₃	$9,6 \cdot 10^{-10}$	Co(OH) ₃	$2,5 \cdot 10^{-43}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-8}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Hg ₂ CrO ₄	$2 \cdot 10^{-9}$
MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	Cu(OH) ₂	$2,6 \cdot 10^{-19}$	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$
FeCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-11}$	AgOH	$2,0 \cdot 10^{-8}$	MgC ₂ O ₄	$8,5 \cdot 10^{-5}$
NiCO ₃	$6,6 \cdot 10^{-9}$	Zn(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-16}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	Cd(OH) ₂	$5,9 \cdot 10^{-15}$	FeC ₂ O ₄	$2,1 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ CO ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$	Hg(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-26}$	CuC ₂ O ₄	$2,9 \cdot 10^{-8}$
ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$	CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$	CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	SrSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-7}$		

Приложение 13

Значения постоянной закона Генри κ_r , моль/(л·атм)

Газ	CO _(г)	CO _{2(г)}	CH _{4(г)}	NH _{3(г)}	NO _{2(г)}	O _{2(г)}	H ₂ S _(г)	HCl _(г)
κ_r	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	57	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^6$

Константы образования комплексных ионов при 298 К

Комплексный ион	$K_1, K_2, \dots, K_n$ $K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \beta_n$	Комплексный ион	$K_1, K_2, \dots, K_n$ $K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \beta_n$
Комплексы с аммиаком		Комплексы с тиосульфат-ионами	
AgNH_3^{3+}	$K_1 = 2,0 \cdot 10^3$	$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5-}$	$\beta_{43} = 1,3 \cdot 10^{42}$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$K_2 = 8,0 \cdot 10^3; \beta_2 = 1,6 \cdot 10^7$	ZnOH^+	$K_1 = 1,0 \cdot 10^5$
CuNH_3^{2+}	$K_1 = 1,1 \cdot 10^4$	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(n)}$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^6$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$K_2 = 2,7 \cdot 10^3$	$\text{Zn}(\text{OH})_3^{2-}$	$K_3 = 3,2 \cdot 10^2$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$K_3 = 6,3 \cdot 10^2$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$K_4 = 16; \beta_4 = 6,6 \cdot 10^{14}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$K_4 = 30; \beta_4 = 5,6 \cdot 10^{11}$	PbOH^+	$K_1 = 2,0 \cdot 10^6$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 5,0 \cdot 10^6$	$\text{Pb}(\text{OH})_{2(p)}$	$K_2 = 2,0 \cdot 10^4$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\beta_6 = 1,3 \cdot 10^5$	$\text{Pb}(\text{OH})_3^{2-}$	$K_3 = 1,0 \cdot 10^2; \beta_3 = 4,0 \cdot 10^{12}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\beta_6 = 3,2 \cdot 10^{32}$	Комплексы с цианид-ионами	
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 1,2 \cdot 10^{19}$	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$	$K_1 = 6,3 \cdot 10^8$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 5,0 \cdot 10^7$	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$K_2 = 7,9 \cdot 10^4; \beta_2 = 5,0 \cdot 10^{13}$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\beta_4 = 7,9 \cdot 10^8$	$\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 3,2 \cdot 10^2$
Комплексы с галогенид-ионами		$\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 2,0 \cdot 10^6$
AlF_4^-	$\beta_4 = 1,3 \cdot 10^{19}$	$\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 1,6 \cdot 10^{29}$
ZnCl_3^-	$\beta_3 = 3,2$	$\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	$\beta_2 = 3,2 \cdot 10^5$
CdCl_3^-	$\beta_3 = 2,5 \cdot 10^2$	Комплексы с пирофосфат-ионами	
HgCl^+	$K_1 = 1,6 \cdot 10^7$	$\text{Ca}(\text{CN})_2^-$	$\beta_2 = 3,2 \cdot 10^{20}$
HgCl_2	$K_2 = 6,3 \cdot 10^6$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\beta_6 = 2,5 \cdot 10^{35}$
HgCl_3^-	$K_3 = 13$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\beta_6 = 4,0 \cdot 10^{43}$
HgCl_4^{2-}	$K_4 = 2,0; \beta_4 = 2,6 \cdot 10^{15}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = 1,6 \cdot 10^{30}$
AgBr_2^-	$\beta_2 = 7,9 \cdot 10^6$	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = 1,3 \cdot 10^{23}$
AgBr_3^{2-}	$\beta_3 = 5,0 \cdot 10^8$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = 4,0 \cdot 10^{19}$
AgBr_4^{2-}	$\beta_4 = 1,0 \cdot 10^9$	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = 7,9 \cdot 10^{17}$
PbBr_3^-	$\beta_3 = 1,0 \cdot 10^3$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = 1,0 \cdot 10^{39}$
HgBr^+	$K_1 = 4,0 \cdot 10^9$	Комплексы с ионами ЭДТА	
HgBr_2	$K_2 = 2,5 \cdot 10^8$	$\text{Ca}(\text{ЭДТА})^{2-}$	$\beta_1 = 2,5 \cdot 10^{12}$
HgBr_3^-	$K_3 = 2,0 \cdot 10^3$	$\text{Ca}(\text{HЭДТА})^-$	$\beta_1 = 1,0 \cdot 10^{16}$
HgBr_4^{2-}	$K_4 = 20; \beta_4 = 4,0 \cdot 10^{21}$	$\text{Mg}(\text{ЭДТА})^{2-}$	$\beta_1 = 4,0 \cdot 10^{10}$
AgI_2^-	$\beta_2 = 1,0 \cdot 10^{11}$	$\text{Mg}(\text{HЭДТА})^-$	$\beta_1 = 1,3 \cdot 10^{15}$
HgI^+	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{13}$	$\text{Fe}(\text{ЭДТА})^{2-}$	$\beta_1 = 1,3 \cdot 10^{16}$
HgI_2	$K_2 = 1,0 \cdot 10^{11}$	$\text{Fe}(\text{ЭДТА})^-$	$\beta_1 = 5,0 \cdot 10^{27}$
HgI_3^-	$K_3 = 5,0 \cdot 10^3$	$\text{Co}(\text{ЭДТА})^{2-}$	$\beta_1 = 1,3 \cdot 10^{18}$
HgI_4^{2-}	$K_4 = 1,6 \cdot 10^2; \beta_4 = 1,6 \cdot 10^{30}$	$\text{Ni}(\text{ЭДТА})^{2-}$	$\beta_1 = 2,5 \cdot 10^{20}$
Комплексы с гидроксид-ионами		$\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$	$\beta_1 = 3,2 \cdot 10^{20}$
AlOH^{2+}	$K_1 = 1,0 \cdot 10^9$	$\text{Zn}(\text{ЭДТА})^{2-}$	$\beta_1 = 2,0 \cdot 10^{18}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$K_2 = 5,0 \cdot 10^9$		
$\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$	$K_3 = 2,0 \cdot 10^8$		
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$K_4 = 1,0 \cdot 10^6; \beta_4 = 1,0 \cdot 10^{33}$		

**Стандартные электродные (восстановительные)
потенциалы в водных растворах при 298 К (P = 1 атм; c_i = 1M)**

Катодная (восстановительная) полуреакция	Стандартный потенциал φ°, В*
Кислые растворы	
$\text{AlF}_6^{3-}(\text{p}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{к}) + 6\text{F}^-(\text{p})$	-2,07
$\text{SiF}_6^{2-}(\text{p}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{к}) + 6\text{F}^-(\text{p})$	-1,182
$2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}^+(\text{p}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{p})}$	-0,49
$\text{PbSO}_{4(\text{к})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{к}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{p})$	-0,35
$2\text{H}^+(\text{p}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})}$	±0,000
$\text{SO}_4^{2-}(\text{p}) + 4\text{H}^+(\text{p}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{p})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,20
$\text{AgCl}(\text{к}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{к}) + \text{Cl}^-(\text{p})$	0,22
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{к})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(\text{ж})} + 2\text{Cl}^-(\text{p})$	0,34
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{p}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{p})$	0,361
$\text{Cu}^{2+}(\text{p}) + 2\text{Cl}^-(\text{p}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2(\text{к})}$	0,447
$\text{O}_{2(\text{г})} + 2\text{H}^+(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{2(\text{п})}$	0,68
$\text{NO}_3^-(\text{п}) + 2\text{H}^+(\text{п}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,80
$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{п})$	0,91
$\text{ClO}_{2(\text{г})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-(\text{п})$	0,954
$\text{NO}_3^-(\text{п}) + 4\text{H}^+(\text{п}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,96
$\text{AuCl}_4^-(\text{п}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{к}) + 4\text{Cl}^-(\text{п})$	0,99
$\text{VO}_2^+(\text{п}) + 2\text{H}^+(\text{п}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+}(\text{п}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,00
$\text{Br}_{2(\text{п})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{п})$	1,09
$\text{IO}_3^-(\text{п}) + 6\text{H}^+(\text{п}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_{2(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,20
$\text{MnO}_{2(\text{к})} + 4\text{H}^+(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{п}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,21
$\text{O}_{2(\text{г})} + 4\text{H}^+(\text{п}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{п}) + 14\text{H}^+(\text{п}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{п}) + 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,33
$\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{п})$	1,36
$\text{Ce}^{4+}(\text{п}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}(\text{п})$	1,44
$\text{PbO}_{2(\text{к})} + 4\text{H}^+(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{п}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,458
$\text{MnO}_4^-(\text{п}) + 8\text{H}^+(\text{п}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{п}) + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,49
$\text{PbO}_{2(\text{к})} + 4\text{H}^+(\text{п}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,69
$\text{NiO}_{2(\text{к})} + 4\text{H}^+(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{п}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,5
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{п})} + 2\text{H}^+(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,78
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}(\text{п})$	2,01
$\text{O}_{3(\text{г})} + 2\text{H}^+(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	2,07
$\text{F}_{2(\text{г})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{п})$	2,87
Щелочные растворы	
$\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{п}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{к}) + 4\text{OH}^-(\text{п})$	-2,31
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{п}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{к}) + 4\text{OH}^-(\text{п})$	-1,19
$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{OH}^-(\text{п})$	-0,83
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{п}) + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{п}) + 4\text{OH}^-(\text{п})$	-0,72
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{к})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{к}) + 2\text{OH}^-(\text{п})$	-0,69
$\text{AsO}_4^{3-}(\text{п}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^-(\text{п}) + 4\text{OH}^-(\text{п})$	-0,67
$2\text{SO}_3^{2-}(\text{п}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{п}) + 6\text{OH}^-(\text{п})$	-0,576
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{к})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{к})} + \text{OH}^-(\text{п})$	-0,55

Катодная (восстановительная) полуреакция	Стандартный потенциал φ° , В*
$\text{Pb(OH)}_2(\text{p}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{к})} + 3\text{OH}^-(\text{p})$	-0,538
$[\text{Ag(CN)}_2]^- (\text{p}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{к})} + 2\text{CN}^-(\text{p})$	-0,31
$2\text{H}^+(\text{p}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})}$	$\pm 0,000$
$2\text{Cu(OH)}_2(\text{к}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{к})} + 2\text{OH}^-(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,14
$\text{PbO}_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_{(\text{к})} + 2\text{OH}^-(\text{p})$	0,25
$\text{ClO}_3^-(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-(\text{p}) + 2\text{OH}^-(\text{p})$	0,30
$\text{ClO}_4^-(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^-(\text{p}) + 2\text{OH}^-(\text{p})$	0,37
$[\text{Ag(NH}_3)_2]^+(\text{p}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{к})} + 2\text{NH}_{3(\text{г})}$	0,373
$\text{O}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{p})$	0,40
$\text{IO}^-(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^-(\text{p}) + 2\text{OH}^-(\text{p})$	0,49
$\text{MnO}_4^-(\text{p}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}(\text{p})$	0,56
$\text{BrO}_3^-(\text{p}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-(\text{p}) + 6\text{OH}^-(\text{p})$	0,584
$\text{NiO}_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH}_{(\text{к})} + \text{OH}^-(\text{p})$	0,7
$2\text{FeO}_4^{2-}(\text{p}) + 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 10\text{OH}^-(\text{p})$	0,81
$\text{HO}_2^-(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-(\text{p})$	0,867
$\text{ClO}^-(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{p}) + 2\text{OH}^-(\text{p})$	0,89
$2\text{VO}_4^{3-}(\text{p}) + 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_{5(\text{к})} + 10\text{OH}^-(\text{p})$	1,366

* Значения стандартных электродных потенциалов металлов приведены в табл. 10.1.

Приложение 16

Таблица растворимости неорганических соединений

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	H	M	H	H	H	H	P	P	P	P	-	-	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	P	P	-	-	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P	P	P	P	H	H	H	M	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	-	-	-	H	-	-	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	H	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	-	H	?	H	H	?	M	H	H	H	?	?	?
HSO ₃ ⁻	P	?	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	H	P	P	
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	M	?	?	M	?	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	?	?	?	H	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	P	P	?	-	?	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	H	H	H	?	H	?	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	?	H	H	?	?	H	?	?

P – растворяется (>1 г на 100 г H₂O); M – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O); H – не растворяется; - в водной среде разлагается; ? – нет достоверных сведений о существовании соединений.

СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Химия: Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. 792 с.
2. Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. Т. 1, 2. 1978; Т.3. 1981.; Т.4. 1982.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. М.: Химия. 1983. 232 с.
4. Краткий справочник химика / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия. 1971. 151 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 231 с.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия. 1994. 432 с.
7. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия. 1977. 392 с.
8. Свойства неорганических соединений: Справочник / А.И.Ефимов и др. Л.: Химия. 1983. 392 с.
9. Справочник химика / Гл. ред. Б.П.Никольский. Изд.3, испр. М.: Химия. 1971. Т.1. 1071 с.; 1971. Т.2. 1168 с.; 1964. Т.3. 1005 с.
10. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. М.: Просвещение, Учебная литература, 1997. 256 с.
11. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. М.: Химия. 1997.

ОСНОВНЫЕ УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 2000.
2. Коровин В.Н. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000.
3. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997.
4. Фролов В.В. Химия. 3-е изд. М.: Высш.шк., 1986.
5. Новиков Г.И. Основы общей химии. М.: Высш. шк., 1988.
6. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1994.
7. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001.
8. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2000.
9. Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. Курс современной органической химии. – М.: Высш. шк., 2001.
10. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир. 1981. Т.1, 2.
11. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. М.: Высш.шк., 1991.
12. Коровин В.В., Мигулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. М.: Высш.шк., 1986.
13. Практикум по неорганической химии /Под ред. А.Ф.Воробьева, С.И.Дракина. М.: Химия, 1983.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 431 с.
2. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985.
3. Физическая химия. Учеб. для вузов: В 2 кн. Кн.1. Строение вещества. Термодинамика /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. М.: Высшая школа, 1995. 512 с.
4. Полторак О.М. Основы химической термодинамики и кинетики в курсе неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1972. 165 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 1999. 527 с.
6. Батлер Дж. Ионные равновесия (Математическое описание): Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. 448 с.
7. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 351 с.
8. Физическая химия: В 2 кн. Кн.2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ/ К.С.Краснов, Н.В.Воробьев, И.Н.Годнев и др. М.: Высшая школа, 1995. 319 с.
9. Бабаев Н.С., Ильин Л.А., Легасов В.И. и др. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда/Под ред. акад. А.П. Александрова. М.: Энергоатомиздат. 1984.
10. Смияга В.П. О возможности ядерных реакций синтеза в твердых телах в ударных волнах //Российск. хим. ж.(Ж.РХО им. Д.И. Менделеева), 1999. № 2. С.15-17.
11. Экологическая химия. Основы и концепции: Пер. с нем./Под ред. Ф.Корте. М.: Мир, 1996. 296 с.
12. Химические проблемы экологии // Российск. хим. ж.(Ж. РХО им. Д.И. Менделеева), 1993. № 4.

Ответы к задачам

- 1.24. δ , e , z , u , k .
1.25. z , e , z , u .
2.25. CO , CO_2 , Fe_2O_3 , $\text{FeO}_{1,15}$.
2.27. Se , At , Zn , Pt .
2.28. $a)$ Hg , $б)$ Br_2 , $в)$ Cl_2 , $г)$ Li , Sr , $д)$ Ra , $е)$ Ag , $ж)$ W .
2.29. $1,673 \cdot 10^{-27}$ кг.
2.30. $92\text{ }^1_2\text{p}$, $146\text{ }^1_0\text{n}$.
2.31. $^{207}_{82}\text{Pb}$, $Z = 207$, $n_{e^-} = 82$.
2.33. 39,13 а.е.м.
2.34. $^6_3\text{Li} - 7,5\%$, $^7_3\text{Li} - 92,5\%$.
2.36. Al^{3+} .
2.38. +3, +5.
2.39. $3,9 \cdot 10^{22}$ атомов.
2.40. 0,333 моль.
2.41. 0,25 моль; 0,25 моль; 0,50 моль.
2.42. 0,1 моль; 0,1 моль.
3.48. 2) 0,217; 0,651; 0,434; 0,651 моль; 3) 69,6 л; 4) $2,6 \cdot 10^{23}$,
160 молекул CO_2 /1,0 $\cdot 10^6$ молекул газов.
3.49. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
3.50. 4,4 г и 7,7 г.
3.51. CH_4 0,33; C_2H_6 0,67.
3.52. CO 0,74; O_2 0,26; 70,3 %.
3.53. C_nH_{2n} 0,33; H_2 0,67; C_3H_8 .
3.54. $a)$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $б)$ 199,4 кг, $в)$ 81,8 %.
3.56. Сильные электролиты – a и $б$, слабый электролит – $г$,
неэлектролиты – $в$ и $д$.
3.58. $a)$ 0,10 М, $б)$ 0,05 М, $в)$ 1,00 М.
3.59. $a)$ 0,84 г, $б)$ 0,82 г, $в)$ 2,38 г.
3.60. $a)$ 48,2 мл, $б)$ 58,8 мл, $в)$ 0,56 мл.
3.61. 33,7 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 216,3 г H_2O .
3.62. 31,3 мл, 3,1 %.
3.63. 11,6 М; 15,4 Мн.
3.64. 8,7 М; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,207; H_2O 0,793.

- 3.68. Кислоты: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; основания: CN^- и N_2H_4 .
- 3.70. а) 0,05 М; б) 0,10 М.
- 3.71. 1) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 3) K_2S .
- 3.76. Ca^{2+} 0,037 М.
- 3.78. $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 3.79. В 7,5 раза.
- 3.80. 195 кДж / 2 моль HI.
- 3.81. $E_a = 84,2 \text{ кДж} / \text{моль}$; $k = 49,7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 3.83. 0,50.
- 3.88. а) не осаждается, б) осаждается, в) не осаждается (раствор близок к насыщению).
- 3.89. $\geq 0,1 \text{ М}$.
- 3.90. 0,003 г/л.
- 3.92. pH = 0,47.
- 4.18. 405 кПа.
- 4.19. 5,4 л.
- 4.20. 2,69 л; 3,84 г; $7,23 \cdot 10^{23}$.
- 4.21. В 10 раз.
- 4.22. 7,6 л.
- 4.23. C_2H_4 .
- 4.24. В основном P_4 .
- 4.25. 0,22 г/л.
- 4.26. 3,5 кПа.
- 4.27. CH_4 21,6 кПа, C_2H_6 36,8 кПа, C_6H_8 42,9 кПа.
- 4.28. O_2 0,19; N_2 0,81.
- 4.29. 157,3 кПа; 0,30.
- 4.30. $K_{p,898\text{K}} = 6,54$.
- 4.31. $P_{\text{NO}} = 0,08 \text{ атм}$, $P_{\text{N}_2} = 0,74 \text{ атм}$, $P_{\text{O}_2} = 0,17 \text{ атм}$.
- 4.32. $K_p = 4,9 \cdot 10^{20}$.
- 4.33. 0,18.
- 4.35. 22,6 (атм), $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ (Па)}$.
- 4.37. $5,1 \cdot 10^3 \text{ м/с}$.
- 4.38. 1,25; CO.
- 4.40. 299 атм, 391 атм.
- 5.29. В варианте а.
- 5.30. $C_p = 75,2 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})$.
- 5.31. R.
- 5.32. $q = 327,7 \text{ Дж}$.
- 5.33. а) $\Delta U = q_V = 2,46 \text{ кДж}$, $\Delta H = q_P = 3,43 \text{ кДж}$, $w = 0$;
б) $\Delta H = q_P = 3,43 \text{ кДж}$, $\Delta U = q_V = 2,46 \text{ кДж}$, $w = -0,97 \text{ кДж}$.
- 5.34. $w = 2,48 \text{ кДж}$, $\Delta U = -830 \text{ кДж}$.
- 5.35. $\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaOH}) = -48,8 \text{ кДж/моль NaOH}$.
- 5.36. $\Delta H_f^\circ(\text{HBr}) = -36 \text{ кДж/моль}$.
- 5.37. -375 кДж.
- 5.38. 37,4 кДж.

- 5.39. -908 кДж .
- 5.40. -136 кДж/моль .
- 5.41. а) $-146,6$, б) $-88,8$, в) $-326,4$, г) $+283,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.
- 5.42. а) $+130,9$, б) $-198,6$, в) $+394,4 \text{ кДж}$.
- 5.43. $4,0 \cdot 10^{-31}$.
- 5.44. а) $\Delta G = +10,6 \text{ кДж}$, б) $\Delta G = 0$, в) $\Delta G = \Delta G^\circ = -35,6 \text{ кДж}$.
- 5.45. $\Delta H^\circ = -57,1 \text{ кДж}$, $K_{p, 298} = 2,0 \cdot 10^6$, $K_{p, 398} = 1,3 \cdot 10^{12}$.
- 5.46. а) $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}$ стабилен при $T < 797 \text{ К}$, б) $\text{CO}_{3(\text{г})}$ стабилен при $T < 1074 \text{ К}$.
- 5.47. Примерно одинаково: $123 \dots 127 \text{ кДж}$.
- 5.48. $K_\kappa = 1,6 \cdot 10^{-4}$.
- 5.49. $1,5 \cdot 10^{-10}$.
- 6.16. $1,0 \cdot 10^{-11} \dots 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ М}$.
- 6.17. $\nu = 6,6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\Delta E = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ Дж}$, $E = 263,4 \text{ кДж/моль}$.
- 6.18. $E_i(\text{Na}) = 8,2 \cdot 10^{-22}$, или 496 кДж/моль .
- 6.19. а) $\Delta E = -1,94 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$, $\nu = -2,9 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$; б) $\Delta E = -1,63 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$, $\nu = -2,5 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$.
- 6.20. $\Delta x = 0,58 \text{ нм}$.
- 7.29. Сопоставьте эффекты проникновения и экранирования для разных орбиталей.
- 7.33. $737,18$; $1450,24$; $7730,78 \text{ кДж/моль}$.
- 7.34. $96,49$.
- 7.37. $\Delta H_e(\text{F}) = -328 \text{ кДж/моль}$.
- 7.40. $\text{Cs} < \text{Mg} < \text{P} < \text{Cl} < \text{O}$.
- 7.53. $\text{HIO} < \text{HNO}_2 < \text{NiO}_3 < \text{HMnO}_4 \cong \text{HIO}_4 \cong \text{HNO}_3$.
- 7.54. $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6^{2+} < \text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+} < \text{Be}(\text{OH}_2)_4^{2+} < \text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.
- 8.39. Ионная связь: SrBr_2 , NH_4Cl ; металлическая связь: $\text{Na}_{(\text{к})}$; ковалентная связь – все остальные вещества.
- 8.42. -219 кДж .
- 8.43. -386 кДж .
- 8.46. 2064 кДж/моль .
- 8.47. 700 кДж ; $12,7 \%$.
- 8.48. $\text{H}_2\text{Te} < \text{H}_2\text{Se} \cong \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{O}$.
- 8.49. HCl $18,1 \%$, HBr $11,6 \%$.
- 8.55. CsF – типа NaCl , CsBr – типа CsCl .
- 8.56. $E_{\text{кр}}(\text{LiF}) = 1048 \text{ кДж/моль}$.
- 8.57. $E = -1107 \text{ кДж/моль}$.
- 8.58. CsF , LiF , MgF_2 .
- 8.59. $\Delta H^\circ_{\text{кр}}(\text{NaCl}) = +785 \text{ кДж/моль}$.
- 8.61. sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 .
- 8.62. SCl_2 : sp^3 , угловая; NCl_3 : sp^3 , треугольная пирамида.
- 8.63. XeF_2 – линейная, XeF_4 – плоский квадрат.
- 8.64. ICl_2 : sp^3d -гибридизация, линейная; ICl_2^+ : sp^3 -гибридизация, угловая.
- 8.65. HCN : sp -гибридизация, линейная; COCl_2 : sp^2 -гибридизация, плоский треугольник.
- 8.66. sp^3 -гибридизация (σ -связи), угловая.

- 8.67. CN^- : 3, устойчивый, диамагнитный; O_2^- : 3/2, устойчивый, парамагнитный.
- 8.72. а) $\text{Cu}^{2,1+}$, б) $\text{O}^{1,9-}$.
- 9.37. 36,8; 57,8; 126,8 Дж/м²($\times 10^3$).
- 9.40. $\nu = 1440 \text{ см}^{-1}$; 1,44 Па·с.
- 9.41. 1 атм; 0,0604 нм³.
- 9.42. Октаэдрические пустоты, 100 %.
- 9.43. -2.
- 9.44. Молекулярные кристаллы: $\text{CO}_{2(\text{к})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$, $\text{Xe}_{(\text{к})}$; ковалентные кристаллы: $\text{SiO}_{2(\text{к})}$, $\text{Ge}_{(\text{к})}$; ионные кристаллы: $\text{CsCl}_{(\text{к})}$, $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$, $\text{NaOH}_{(\text{к})}$; металлы: $\text{Na}_{(\text{к})}$, $\text{Cu}_{(\text{к})}$.
- 9.50. d : 0,472; 0,247; 0,205; 0,188; 0,58; 0,145; 0,139 нм.
- 9.51. 2 – Mn, 4 – O, 2 – MnO₂.
- 9.52. Первая система $k = 3$; вторая система $k = 4$.
- 9.53. -333,9 кДж.
- 9.54. 13,2 кПа; 167,4 кПа ($\approx 1,65 \text{ атм}$).
- 9.57. $-3,42 \cdot 10^{-20}$ Дж.
- 9.59. 4,18 Дж/(К·моль).
- 9.60. $\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaCl}) = +3 \text{ кДж/моль}$.
- 9.61. $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л}$.
- 9.62. На 62 Па.
- 9.63. $\Delta T_{\text{кип}} = 0,17^\circ \text{C}$, $\Delta T_{\text{кр}} = 0,62^\circ \text{C}$.
- 9.64. $M = 93,0 \text{ г/моль}$ (точное значение 92,3 г/моль).
- 9.65. 290 кПа.
- 9.66. $i = 2,7$.
- 9.67. $\nu = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, система устойчива к седиментации.
- 10.24. а) 1,56 В, б) 1,68 В, в) 1,24 В.
- 10.25. -2,07 В.
- 10.26. а) $K = 3,1 \cdot 10^{-14}$, б) 77,1 кДж/моль.
- 10.27. а) 0,22 В, б) $1,6 \cdot 10^{-10}$, в) $1,9 \cdot 10^{-10}$.
- 10.28. а) +2,04 В, б) $K = 1,1 \cdot 10^{69}$.
- 10.29. 1,98 В.
- 10.30. 0,12 В.
- 10.31. а) -48,3 кДж, идет самопроизвольно; б) + 48,3 кДж, не идет самопроизвольно (электролитическая ячейка).
- 10.34. б) 0,06 г; 2,2 г.
- 10.35. 3,7 мин.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро

- закон 132-134
- число (постоянная) 43

Адсорбция

- физическая 367
- химическая 367

Азот

- молекула N_2 314-316

Аквакислоты 258

Аккумуляторы 458-460

- свинцовый 459
- щелочной 459-460

Активность (и) 444

Аллотропные формы элементов 231, 382

Алюминий

- гидролиз ионов 79, 81-82, 258
- получение электролизом 465

Алюмосиликаты, структура 64

Аммиак

- как основание 76

Аммония ион

- как сопряженная кислота 76
- образование за счет донорно-акцепторной связи 272

Аморфные вещества 354-355

- изотропия свойств 356

Амфотерность 255-257

Амфотерные

- оксиды 255-257

Анализ

- гравиметрический 73

Анион (ы)

- номенклатура 50-51
- одноатомные 50
- полиатомные 50-51

Апротонные растворители 397

Аррениуса

- зависимость $\ln k - 1/T$ 95
- определение кислот и оснований 74-75
- теория электролитической диссоциации 495-497

Арсенида никеля структура 378, 382

Ассоциации координационных полиэдров в кристаллических решетках 358 - 359

Атом (ы)

- водорода, спектр 206-210
- возбужденное состояние 298
- история формирования понятия 29-30
- многоэлектронные 218-222
- модель строения
 - по Бору 206-209
 - квантовохимическая 213
 - по Резерфорду 33
- свойства
 - радиус 233-236
 - сродство к электрону 238-242
 - электроотрицательность 242-245
 - энергия ионизации 236-238
- электронная конфигурация 218-222
 - благородногазовая 222
 - порядок формирования 218-222
 - псевдоблагородногазовая 222

- электронное строение 203
- Атомные единицы массы 35
 - относительные 35
 - углеродные 35
- Атомные орбитали
 - гибридизация 298-305
 - делокализация при образовании связи 307-308
 - критерии положительного перекрывания 297-298
 - и образование σ - и π -связей 297-298
 - отличие от орбит Бора 213-214
 - форма 216-218
- Атомные спектры 206-209
- Атомный номер элемента 34
- Аэрогели 419
- Аэрозоли 413
- Бальмера* серия 207
- Бензол, строение молекулы 320-321
- Благородные газы, химические соединения 303-304
- Бора*
 - модель атома 206-209
 - постулаты 207-209
- Борна – Габера* цикл 291-294
- Борна – Ланде* уравнение 289-291, 293
- Браве* решетки 375-377
- Бренстеда – Лоури* теория кислот и оснований 74
- Брэгга* уравнение 374
- Валентные электроны 222
- Ван-дер-Ваальса*
 - силы 331-333
 - и свойства веществ 334
 - уравнение 154
- Вант – Гоффа*
 - коэффициент (изотонический) 411-412
 - уравнение 409-410
- Вещество (а) 17
 - агрегатные состояния 20
 - волновые свойства 209-211
 - простые 22
 - сложные 22
- состав 19
- структура 19
- чистые 23
- Вильсона* камера 388
- Вода (ы)
 - аномальные свойства 337
 - давление пара 140, 387
 - ионное произведение 112-115
 - критические
 - давление 350
 - температура 350, 390-391
 - полярность молекулы 65
 - самоионизация 113
 - сверхкритическая 391
 - структура молекулы 300, 302
 - тройная точка 390-391
 - тяжелая 37
 - фазовая диаграмма 389-391
 - фазовые переходы 385-389
- Водород
 - атомный спектр 206-209
 - серия *Бальмера* 207
 - серия *Лаймана* 207
 - серия *Пашена* 207
 - ион
 - гидрида 39-40
 - гидроксония (гидрония) 75
 - молекула H_2 274-275
 - соединения с галогенами 278-280
- Водородная связь 335-339
 - внутримолекулярная 338
 - и свойства соединений 335-339
- Водородный показатель (рН) 113-116
 - измерение 461-462
- Воздух, состав 137
- Волна (ы)
 - амплитуда 204
 - де Бройля* 209
 - длина 204
 - стоячие (стационарные) 212
 - частота 203-204
- Волновая природа
 - вещества 209-210

- электромагнитных излучений 204-206
- электрона 210-214
- Волновая функция 211-214
 - ее квадрат, интерпретация 213
 - радиальная составляющая 212-213, 216
 - угловая составляющая 212-213, 216
- Вторичная периодичность 235
- Выход продуктов
 - теоретический 61
 - фактический 61
- Вюрцита структура 378, 381
- Вязкость жидкости
 - влияние температуры 354
 - динамическая 354
 - кинематическая 354
- Газ (ы) 129, 349-350
 - давление 129
 - атмосферное 130
 - единицы, Паскали 130
 - общее смеси 139
 - парциальное 136-139
 - диффузия 150, 152-153
 - идеальный, законы 131-136
 - Авогадро* 132
 - Бойля* 131
 - Гей-Люссака* 131
 - Грахам* 151
 - Дальтона* 136
 - Клапейрона – Менделеева* 133
 - кинетическая теория 148-150
 - переход в жидкое состояние
 - критическое давление 350
 - критическая температура 350
 - плотность 135
 - растворимость в жидкостях 403-404
 - реальные 129, 153-155, 349-350
 - Ван-дер-Ваальса* уравнение 154
 - свойства
 - макроскопические 148
 - микроскопические 148
 - эффузия 150-152
- Гальванический элемент
 - концентрационный 443
 - медно-цинковый 432
 - ЭДС 436-439
- Гейзенберга* принцип неопределенности 210-211
- Гель 413
- Гельмгольца* энергия 180
- Генри*
 - закон растворимости газов 403-404
 - постоянная 403
- Гесса* закон 172-174
- Гетерогенный катализ (см. Катализ)
- Гиббса* энергия (свободная энергия) 179-185
 - зависимость
 - от температуры 181-185
 - как критерий устойчивости химических соединений 189-192
 - образования стандартная 181
 - значения (таблица) 482-485
 - оксидов 253-254
 - реакций в водных растворах 186-189
 - связь с константой равновесия 181
 - уравнение 179
 - фазового перехода 182
 - химической реакции стандартная 180-181
 - вычисление 181
- Гибридизация орбиталей 288-303
 - и геометрия молекул 300-306
- Гидратация ионов 38, 66, 400-402
- Гидрид-ион 246
- Гидриды
 - температура кипения 335-336
 - как топливо 195
 - устойчивость 192
 - энтальпии связей Э–Н 192
- Гидроксид-ион 76
- Гидроксокислоты 259-261
- Гидролиз (а)
 - анионов 80
 - влияние сильных оснований 81
 - катионов 79
 - солей 80-82
- Главное квантовое число 214
- Гравитон 17
- Гравитационное притяжение 18
- Грахам* закон 151

Гунда правило 219

Давление

единицы СИ 130

капиллярное 353

осмотическое 409-410

пара воды 140, 387

пара жидкости 387-388

парциальное 136-139

Двойной электрический слой 369-371, 415

диффузионная часть (слои Гюи) 370

образование с участием

потенциалоопределяющих ионов 370, 415

противоионов 370, 415

плотная часть (слой Гельмгольца) 370

потенциал 370

схема строения 370

электрокинетический потенциал

(ξ -потенциалы) 371

Де Брейля

волны 209

уравнение 209

Дезоксирибонуклеиновая кислота, роль водородных связей при образовании вторичной структуры 338

Дейтерий 36

Дефекты кристаллов 364-366

дислокации 365-366

винтовые 366

краевые 365-366

точечные и протяженные 364

по Френкелю 364-365

по Шоттки 364-365

центры окраски 365

Диаграмма (ы)

орбитальные 218-219

фазовых равновесий 386-389

воды 389-391

двухкомпонентных систем 391-394

Диализ 410

Диамагнитные свойства

молекул 315-316

Дипольный момент 279-280

Дисперсная система 413-414

оптические свойства 412

Дисперсионная среда 413

Дисперсная фаза 413

Диспропорционирования реакции 85

Дифракция электронов 210

Диффузия (ии)

газов 150, 152-153

коэффициент 153

механизм 153

уравнение 153

Диэлектрики 283

Диэлектрическая проницаемость

в вакууме 395

относительная 395-396

растворителей 396

Дуализм корпускулярно-волновой 17, 204, 209-210

Жидкие кристаллы 371-373

Жидкие кристаллы

нематические 372

смектические 372

холестерические 372

применение 373

Жидкости

свойства 351

структура 351

Закон (ы)

Гей – Люссака об эквивалентности

объемов газов 141

Гесса 172-174

действующих масс 97

кратных отношений 30

периодический 30, 227

Рауля 404-405

сохранения 24

зарядов 24

массы 24

энергия 24

термодинамики

второй 162, 179

нулевой 162

первый 24

третий 179
Юнга 373
 Значащие цифры 473-474
 Золь (и) 414-417
 гидрофильные 416-417
 гидрофобные 414-416
 Золь-гель процесс (ы) 417-419
 Зонная теория 281-283, 322-325
 металлов 322-325
 полупроводников 325-327
 Идеальный газ 129
 законы 131-136
 кинетическая теория 148-150
 отклонение свойств 153-155
 смесь (и) 136-140
 теплоемкость 162-165
 уравнение состояния 133
 Изотопы
 водорода 36
 природных элементов 35
 радиоактивные 36
 Ингибиторы
 коррозия 468
 Индикаторы
 кислотно-основные 115
 окислительно-восстановительные 88
 Ионизация
 воды 113
 электролитов 395
 Ионная проводимость 285-286
 Ионная связь 269-271
 и координационные числа
 ионов 286-288
 и типы кристаллических структур 287-288
 и энергия решетки 288-294
 Ионное произведение воды 112
 Ионные кристаллы 361-363
 Ионные пары, энергия взаимодействия 270-271
 Ионные соединения, формульная единица 42
 Иономеры 462
 Ионы
 гидроксония (гидрония) 75
 гидроксида 76

металлидов (Au^- и др.) 241

Ионы
 молекулярные
 H_2^+ 275
 He_2^+ 275
 образование 37
 потенциалопределяющие 270, 415
 с электронной конфигурацией
 благородногазовой 222
 псевдоблагородногазовой 222
 Калориметр 169-170
 Калориметрия 169-170
 Кальций, ионы
 отрицательное влияние на мыла 417
 Каменной соли структура 377-378
 Капиллярное давление 353
 Капиллярный подъем воды 353-354
 Катализ
 гетерогенный 367
 Катализаторы 96, 104
 и равновесие 104
 Катион (ы) 37
 одноатомные 50
 энтальпия гидратации 400-402
 энтропия гидратации 401
 Квантовая теория (волновая теория),
 основные положения 204-205, 210-214
 атомные орбитали (см. Атомные орби-
 тали)
 волновые свойства вещества 209-210
 Гейзенберга принцип неопределенности
 210-211
 квантовые числа 214-215
 корпускулярно-волновой дуализм 17, 204,
 209-210
 Планка теория 204-205
 Шредингера уравнение 211-214
 Квантовые числа
 главное 214
 магнитное 215
 орбитальное 214
 спиновое 215

- и число электронов на атомных орбиталях 215
- Кельвина температура 391
- Кислород
 - ион пероксида 40
 - молекула O_2 314-316
 - парамагнитные свойства 315
- Кислородсодержащие кислоты 257-261
- Кислот и оснований теории
 - Аррениуса* 74
 - Бренстеда – Лоури* 74
- Кислота (ы)
 - бескислородные 278-280
 - кислородсодержащие 257-261
 - номенклатура 74
 - полипротонные 76
- Кислота (ы)
 - сопряженные 75
- Кислотно-основные
 - индикаторы 115
 - реакции 74
- Кислотности константа, значения (таблица) 486
- Клайперона – Менделеева* уравнение 134-135
- Клаузиуса – Клайперона* уравнение 387-388
- Коагуляция 414
- Ковалентная связь 272-280
 - длина 276
 - кратная 276
 - как линейная комбинация атомных орбиталей 273-280
 - метод валентных связей 272 (см. Метод валентных связей)
 - метод молекулярных орбиталей 272 (см. Метод молекулярных орбиталей)
 - полярность 278-280
 - и дипольный момент 280
 - энергия 275-278
- Ковалентные кристаллы 360-361
- Коллигативные свойства растворов 394, 405-412
 - давление пара растворителя 404-405
 - осмотическое давление 409-410
 - повышение температуры кипения 405-406
 - понижение температуры замерзания 405-406
 - электролитов 410-412
 - коэффициент *Вант-Гоффа* 411-412
- Коллоидные растворы 412-417
- Композит 24
- Константа (ы)
 - Ван-дер-Ваальса* 154
 - Генри* 408, 493
 - криоскопическая 406-407
 - Маделунга* 290
 - равновесия (см. Константа химического равновесия)
 - Ридберга* 207
 - эбулиоскопическая 405-406
- Константа (ы) химического равновесия 97-101
 - через концентрации, K_c 146-147
 - через парциальные давления, K_p 142, 146
 - и отношение концентраций Q 180-181
 - примеры
 - вычисления 142
 - преобразования 144
 - связь с
 - ΔG° 180-181
- Концентрация 68
 - ионов H^+ и OH^- 112-116, 466-467
 - измерение 461-462
 - массовая доля 69
 - молярная доля 69
 - молярная (моляльность) 68
 - молярная (молярность) 69
- Координата реакции 94
- Координационная связь 272
- Координационное число
 - иона 286-288
 - и тип кристаллической решетки 287-288
 - и форма ионной группировки 286-287
- Корпускулярно-волновой дуализм 17, 204, 209-210
- Коррозия металлов 465-468
 - защитные покрытия 467-468
 - катодная защита 468
 - методы защиты 467-468
 - протекторная защита 468
 - химическая 465
 - электрохимическая 465-467
 - деполяризаторы 466
 - микрогальванические элементы 467

Краевой угол (угол смачивания) 354, 368-369

Кристаллическая (не) решетка (и) 365-356

- анизотропия 356
- кристаллографические системы 375-377
- решетки *Бравэ* 375
- типы структур
 - антифлюорита (флюорита) 378-379
 - арсенида никеля 378, 381-382
 - вюрцита 378, 381
 - каменной соли 378
 - перовскита 378, 380
 - рутила 378, 380
 - хлорида цезия 378-379
 - цинковой обманки (сфалерита) 378-379
- типы упаковки сфер 356-358
- характеристики
 - вектор трансляции 355
 - параметры 356
 - узлы 355
- элементарная ячейка 355-356
 - параметры 355
 - трансляция 355-356
- энергия 289-294

Кристаллогидраты

- молекулярная масса 44
- номенклатура 49

Кристаллы (ов)

- дефекты (см. Дефекты кристаллов)
- жидкие (см. Жидкие кристаллы)
- ионные 361-362
 - роль отношения радиусов ионов 287-288
- ковалентные 360-361
- металлические 362-364
- поверхность 366-369
- рост 367
 - винтовые дислокации 367

Критические

- давление 350
- температура 350
- точка (температура) воды 395

Ксерогель 424

Кулона закон 270, 395

Кулоновская

- сила взаимодействия 395

Кулоновская

- энергия взаимодействия 396-397

Куперовские пары электронов 328

Лаймана серия 207

Лантаноидное сжатие 235

Ле Шателье принцип 101

- определение 101
- применение 102-105

Лед

- испарения энтальпия 173
- плавления энтальпия 173
- структура 337

Ликвидиса линия 392

Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО), 273-274

Литий

- диаграмма энергетических уровней групп атомов $Li_2 - Li_8$ 282
- зонная структура металла 281-283

Льюиса

- модель структуры молекулы 272
- правило октаэдра 295

Магнитное квантовое число 215

Маделунга постоянная 290

Масса (ы) 17-18

- атомов 35-36
- закон
 - сохранения 24-26
 - эквивалентности массы и энергии 18
- молярная 43-44

Массовая доля 69

Массовое число 34, 36

Материал 24

Материя 17

- ее волновые свойства 209

Медь

- электрорафинирование 455

Международная система единиц, переходные множители 479

Межмолекулярные силы 331-339

- водородные связи 335-339
- влияние на свойства воды и льда 336-338
- влияние на температуры кипения гидридов 336

- силы *Ван-дер-Ваальса* 331
 - дисперсионные 332
 - индукционные 332
 - ориентационно диполь-дипольные 331
- Межплоскостное расстояние 374
- Межфазная энергия 368
- Мейснера* эффект 327
- Мембраны
 - полупроницаемые 409
 - в электрохимических ячейках 432
- Металлическая связь 280-285
 - в металлах 322-323
 - и уровень *Ферми* 323-324
 - с позиций зонной теории 281-283
 - в полупроводниках 325-327
- Металлические кристаллы 362-364
- Металлоиды 230
- Металлы 229-231
 - валентные электроны и прочность металлической связи 280-281, 283-284
 - модель
 - зонная 281-283
 - свободных электронов 280
 - номенклатура 46
 - переходные 46
 - получение электролизом 452-453, 462-465
 - проводимость 285
 - свойства
 - физические 280, 283
 - химические 284
 - фотоэффект 205-206
 - электроосаждение 462-464
 - энтальпия сублимации 280-281
- Метод валентных связей 272, 294-309
 - объяснение геометрии молекул 296-309
 - на основе модели отталкивания электронных пар 296
 - с учетом гибридизации орбиталей 298-309
 - с учетом образования σ - и π -связей 305-306
 - с учетом роли неподеленных электронных пар 296-305
- Метод молекулярных орбиталей 272, 309-322
 - двухатомные молекулы
 - гетероядерные 316-321
 - гомоядерные 311-316
 - молекулы бензола 320-321
 - молекулы CO 318
 - молекулы HF 317-318
 - молекулы NH_3 319
 - молекулы O_3 321-322
 - плоские тригональные молекулы и ионы 319-320
 - полиатомные гомо- и гетероатомные молекулы 318-321
- Микрогальванические элементы при коррозии металлов 466-467
- Минералы 24
- Мицелла (ы) 416-417
- Молекула (ы)
 - геометрия 296, 300-306
 - роль гибридизации орбиталей 300-303
 - роль неподеленных (свободных) пар 296
 - углы между связями 296, 302
 - ковалентные 272-278
 - полярные 278-280
 - резонанс структур 307-308, 321-322
- Молекулярность реакции 92-93
- Молекулярные кристаллы 360
- Молекулярные орбитали 273
 - и длина связи 274, 276
 - квантовые числа 310
 - образование из атомных орбиталей 311
 - порядок связи 275
 - разрыхляющие 275
 - связывающие 273
 - энергетические диаграммы и энергия связи 274-276
- Моль 43
- Молярный объем газа 45, 132
- Моющие средства 417
- Наноккомпозиты 419
- Натрий (я)
 - металлический, получение электролизом 448-449, 464
 - хлорид, кристаллическая структура 377-378
- Неметаллы 230
- Нейтронграфия 375
- Нейтроны 33-34

Неорганические соединения, номенклатура 45-50

Неорганические соединения, классификация 63-64

Нернста уравнение 439-443

Номенклатура 45

ионов 49

одноатомных 50

полноатомных 50-51

кислородсодержащих кислот 48

правила 45-46

сложных веществ 47

солей

кислых 49

основных 49

средних 48

химических элементов 46

Обратный осмос 415

Озон

диаграмма энергий π -молекулярных орбиталей 321-322

Окислительно-восстановительные реакции 82-88

виды 83

составление сбалансированных уравнений 83-88

метод полуреакций (метод ионно-электронного баланса) 85-88

метод электронного баланса 84-85

в электрохимических системах 429-433

ЭДС 436-437

Окислительное число 39

Оксиды 253-267

металлов 254-257

амфотерные 255-257

кислотные 255

основные 254

неметаллов 253-255, 257

индифферентные 256

кислотные 255

серы (диоксид) 254-255

углерода (диоксид) 254, 255

растворимость в воде 408

Оксокислоты 258-259

Октетное правило 295

Орбитали атомные, отличие от орбит Бора 213-214 (см. Атомные орбитали)

Осмоз 409-410

обратимый 410

Осмотическое давление 409-410

Основание (я)

Аррениуса 74

Бренстада – Лоури 75

сопряженные 75

Основности константа, значения (таблица) 486

Парамагнитные свойства

молекул, 315-316

Паули принцип (принцип запрета) 218-219

Пашена серия 207

Пены 352-253, 413

Пептизация 414

Первый закон термодинамики 24

Перенапряжение при электролизе 451-455

Переходное состояние 93

Переходные металлы 250-252

оксиды 253-257

степени окисления 250-252

Периодическая таблица 30, 227-229

длиннопериодная 228

история открытия 225-227

как источник информации 227-229

короткопериодная 227-229

в форме рекомендованной ИЮПАК

31, 228

Периодический закон 30, 227

Периодичность изменения свойств элементов

радиусы атомов 233-235

радиусы ионов 236

сродство к электрону 238-242

степени окисления 246-252

электронная конфигурация атомов 218-222

электроотрицательность 242-245

энергия ионизации 236-238

Перовскита структура 388, 380-381

Пероксиды 40

Планка постоянная 205

- Плотнейшая упаковка шаров 356-358
 - гексагональная 357
 - кубическая 357
 - образование пустот
 - октаэдрических 357
 - тетраэдрических 357
- Плотность газов 132, 135-136
 - относительная 132, 135-136
- Поверхностная
 - винтовая дислокация 367
 - энергия 366
- Поверхностноактивные вещества (ПАВ) 352
 - использование при флотации 352-353
 - механизм действия 352
 - как стабилизаторы пен 352-353
- Поверхностное натяжение жидкостей 352
- Поверхность твердого тела, 366-369
 - гидрофильная 369
 - гидрофобная 369
 - смачивание 368
 - энергия образования 366
- Полинга
 - электроотрицательность 242-245
 - значения (таблица) 480
- Полиморфные модификации 382
- Полупроводники 325-327
 - n*-типа 325-327
 - p*-типа 325-327
 - применение 337
 - примесные 326
 - собственные 326
- Полуреакций метод 75, 84, 430
- Поля физические 17
- Поляризация
 - концентрационная 452
 - электродов 433, 451
- Поляризуемость молекул 332, 334
- Полярность ковалентной связи 278-280, 317
- Порядковый (атомный) номер элемента 34
- Порядок реакции 91-92
- Потенциал
 - восстановительный 434
 - окислительный 434
 - разряда ионов 452
 - стандартный электродный 434
 - электрокинетический 371
- Потенциальная энергия 18
 - кривая, выражающая изменение ее при образовании ионной пары 271
- Правило
 - Гунда* 219
 - Сиджвика* 295-296
 - фаз *Гиббса* 384-385
- Принцип
 - исключения (запрета) *Паули* 219
 - Ле Шателье* 101
 - максимальный мультиплетности (правило *Гунда*) 219
 - микроскопической обратимости 161
 - неопределенности *Гейзенберга* 210-211
- Проводимость
 - дырочная 325-327
 - ионная 285-286
 - электронная 325-327
- Проводники
 - второго рода 430
 - первого рода 430
- Произведение растворимости 105
 - влияние общего иона 108
 - вычисления 106
 - значения (таблица) 487
- Проникающая способность электронов к ядру 233-234
- Протон (*h*) 33-34
 - гидратация 75
 - перенос в ходе реакций 75-78
- Процесс термодинамически обратимый (и не-обратимый) 161
- Путь (координата) реакции 94
- Работа 25
- Равновесие химическое 96
- Равновесия состояние 161
- Радиоактивность
 - открытие 32
- Радиусы
 - атомные 233 - 235
 - значения (таблица) 480
 - ионные 233, 236

- значения (таблица) 480
- ковалентные 233
- Распространенность химических элементов на Земле 22
- Растворение веществ в воде 400-402 (таблица) 490
- Растворимость (веществ)
 - газов в жидкостях 403-404
 - ионных в воде 66
 - неэлектролитов в воде 67
- Растворители
 - апротонные 397
 - протонные 397
 - самоионизация 397
- Растворы 394
 - идеальные жидкие 394, 397, 399-400
 - метастабильные 395
 - неэлектролитов 395
 - разбавленные 402
 - свойства коллигативные 394-397
 - совершенные 402-403
 - стандартные состояния 171, 402-403
 - твердые 394
- Рауля закон* 404-407
- Резерфорда модель атома* 33
- Резонанс структур молекул 307-308, 321-322
- Рентгеновское излучение 32
 - дифракция на кристаллах 373
 - уравнение *Брэгга* 374
- Решетки *Бравэ* 375-377
- Ридберга константа* 207
- Рутила структура 378, 380
- Ряд (ы)
 - напряжений 444-445
- Сверхкритические среды 350-351
- Сверхпроводники 327-330
 - высокотемпературные 328-330
 - критическая температура 328
 - критическая напряженность поля 328
 - на основе керамики 329-330
 - на основе металлов 328
 - перспективы применения 330
 - природа явления 328
- эффект *Мейснера* 327
- Свойства
 - интенсивные 160
 - физические 21
 - химические 21
 - экстенсивные 160
- Связи химические (см. Химические связи)
- Сиджвика правило* 295-296
- Синтетические мощные средства 417
- Система (ы) 19
 - гетерогенные 19
 - гомогенные 19
 - дисперсные 413
 - закрытые 159
 - изолированные 159
 - кристаллографические 375-377
 - открытые 159
 - термодинамическая 159
- Скорость химических реакций 89-96
 - истинная 90
 - средняя 90
 - уравнение (я) 91
- Смачивание поверхности твердых веществ 373-368-369
- Смеси
 - гетерогенные 23
 - гомогенные 23
- Соединения химические 22
 - ионные 42
 - молекулярные 41
 - устойчивость 189-192
- Солевой мостик 435
- Солидуса линия 393
- Сопряженные кислоты и основания 75-76
- Состояние
 - бесконечно разбавленных растворов 187, 402
 - возбужденное электронов 299
 - основное электронов 208
 - термодинамическое 160-161
 - химического равновесия 92
- Спиновое квантовое число 215
- Сплавы
 - внедрения 363-364

- замещения 363
- Спин электрона (ов)
 - в атоме 215
 - в молекуле 314-316
- Средняя соль, номенклатура 48-49
- Сродство
 - атомов к электрону 238-242
 - значения (таблица) 481
 - ионов и молекул к протону 75-76
 - растворов 407-408
- Степень (и) окисления 39, 246-252
 - наиболее устойчивые
 - s*- и *p*-элементов 246-250
 - d*-элементов 250-252
- Стехиометрические коэффициенты 57
- Стехиометрия 59
 - и количественные расчеты 59-63
- Структура
 - жидких кристаллов 372-373
 - жидкостей 351
 - твердых тел 355-366
 - аморфных 354-355
 - кристаллических 373-377
- Сублимация (возгонка) 387
- Суспензия 412
- Сухая батарея 458
- Сфалерита структура 378-379
- Твердые растворы
 - внедрения 363
 - замещения 363
- Твердые тела 354-364
 - аморфные и кристаллические 354
 - ионные 359, 361-362
 - ковалентные 359, 360-361
 - металлические 360, 362-364
 - молекулярные 359-360
 - поверхность и ее свойства 366-369
 - межфазная энергия 368
 - поверхностное натяжение 366-367
 - омачивание жидкостями 368-369
 - удельная поверхностная энергия 366
- Температура 162
 - замерзания жидкостей 20
- Кельвина* 396
- кипения жидкостей 21, 388
- конденсации 21, 392
- критическая воды 3550, 390-391
- плавления 20, 388
- по шкале *Цельсия* 391
- эвтектическая 392
- Теория
 - валентных связей 272-273, 276-278, 294-309
 - кислот и оснований 74-78
 - молекулярно-кинетическая газов 148-150
 - молекулярных орбиталей 272-275
- Тепловой эффект химической реакции 162
 - система знаков
 - термодинамическая 162
 - термохимическая 162
- Теплоемкость 162-165
 - газов 163-164
 - при постоянном давлении 163-164
 - при постоянном объеме 163-164
 - жидкостей и твердых тел 164-165
 - молярная 163
 - удельная 163
- Теплосодержание (см. Энтальпия)
- Теплота 25, 162
 - испарения 387-389
 - конденсации 387-389
 - кристаллизации 386
 - окисления глюкозы 195-196
 - плавления 386
 - сгорания топлива 194
 - как форма обмена энергией между телами 162
- Термодинамика 159
- Термохимическая система знаков 162
- Термохимические уравнения 162, 172
- Термодинамический (ие)
 - параметры 160
 - процессы 160
 - адиабатический 161
 - изобатический 161
 - изобарно-изотермический 161
 - изохорический 161

- изохорно-изотермический 161
- термодинамически обратимые и необратимые 161
- свойства 160
- состояния 160
- функции
 - перехода 160
 - состояния 160
- Термохимический цикл
- и закон Гесса 172-174
- Термохимия 159
- Тиндаля эффект 412-413
- Титрование
 - кисотно-основное 77
 - окислительно-восстановительное 88-89
- Топливный гальванический элемент 460-461
- Точка
 - тройная (воды) 390
 - фигуративная 389
- Тритий 36
- Углеводороды
 - устойчивость 190-191
 - химическая связь 309
- Узлы между связями 296, 300-305
- Угольная кислота 260-261
- Углы радиальные 216
- Универсальная молярная газовая постоянная, значения (таблица) 479
- Уравнение (я)
 - Аррениуса 95-96
- Уравнение (я)
 - Борна – Ланде 289-291
 - Брегга 379
 - Вант-Гоффа 409-410
 - Гендерсона – Хассельбаха 119-121, 127
 - Клаузиуса – Клапейрона 387-388
 - Нерста 439-443
 - реальных газов 154
 - термохимическое реакции 16, 172
 - химическое (ие) 57
 - запись 57
 - составление 57-58
 - Шрёдингера 211-214, 216
- Эйнштейна 18
- Юнга 368
- Фаза (ы) 19, 382
- Фазовые
 - диаграммы 386-394
 - воды 389-391
 - двухкомпонентных систем 391-394
 - плавкости второго типа 393-394
 - плавкости первого типа 392-393
 - переходы 20, 385-389
 - второго рода 386
 - первого рода 386
 - поля 389
 - превращения 385
 - равновесия 382-385
 - состояния 382-385
- Фазового равновесия состояния 382-385
- Фарадея
 - законы 456-457
 - постоянная 456
- Ферми
 - уровень 323-324
 - энергия 324
- Феррожидкости 417
- Физические
 - константы, значения (таблица) 479
 - превращения 21
 - свойства 21
- Флокуляция 414
- Флюорита и антифлюорита структуры 378-380
- Формула
 - молекулярная 41
 - структурная 42
 - химическая 41
 - эмпирическая 42
- Формульная единица 42
- Фосфористая кислота 261
- Функция (ии)
 - перехода 160
 - состояния 160
- Хемосорбция 367

- Химическая
 - номенклатура 45-51
 - связь
 - ионная 269-271
 - ковалентная 272-278
 - кратная 276
 - металлическая 280-283
- Химическая (ие) реакция (ии)
 - гидролиза 79-82
 - кисотно-основные 74
- Химическая (ие) реакция (ии)
 - молекулярность 92
 - нейтрализации 74, 77
 - окислительно-восстановительные, составление уравнений методом электронного баланса 84-85
 - методом ионно-электронного баланса 85-88
 - порядок 67, 81-92
 - типы 63-65
 - цепные (см. Цепные реакции)
- «Химия» определение 22
- Хлорида цезия структура 378-379
- Цеолиды 359
- Эвтектика 392
- ЭДС гальванического элемента 436-439
 - связь ее с константой равновесия 437-439
- Эйнштейна уравнение 18
- Экзотермическая реакция 162
- Экранирование ядра электронами 233-234
- Электропроводность металлов 231
- Электрод (ы)
 - водородный стандартный 433
 - второго рода 431
 - инертные 432
 - ионоселективные 462
 - каломельный 431
 - обратные относительно катионов 431
 - окислительно-восстановительные (редокс-электроды) 431
 - первого рода 431
 - поляризация 451-455, 466
 - стеклянный 461
- Электродные потенциалы стандартные 434
 - значения (таблица) 435, 489-490
- Электролиз
 - водных растворов солей 451-455
 - расплавленных солей 448-451
- Электролитическая диссоциация 395-396
- Электролиты (и неэлектролиты) 395-396
 - водные растворы, коллигативные свойства 410-412
- Электромагнитные излучения 203
 - волновая природа 203-204
 - квантовая теория 204-206
 - характеристика волн
 - амплитуда 204
 - длина 203
 - частота 203
- Электромагнитный спектр 204
- Электрон (ы) 31
 - акцепторные 82
 - валентные 222
 - делокализованные 307-308
 - донорные 82
 - заряд 31, 34
 - масса покоя 31, 35
 - неспаренные 219, 302
- Электронная конфигурация атомов
 - благородногазовая 222
 - псевдоблагородногазовая 222
- Электронография 375
- Электроосаждение металлов 462-463
- Электроотрицательность 242-245
 - определение 242
 - по Малликену 243
 - по Полингу 242-244
 - значения (таблица) 480
- Электрохимические
 - цепи 430-431
 - элементы топливные 460-461
- Элемент (ы) химический (ие)
 - атомный номер 34
 - номенклатура 46
 - массовое число 34
 - распространенность на Земле 22
- Элементарная ячейка 356-357

- параметры 356
- число атомов в ней 377
- Эмульсия 413
- Эндотермическая реакция 162
- Энергетические
 - подуровни 214-215
 - уровни 207-209, 214-215
 - диаграмма (ы)
 - двухатомных молекул 274,278, 314-318
 - полнотомных молекул 318-322
- Энергия 17
 - активации 93
 - внутренняя 25
 - Гельмгольца 179
 - (см. Гельмгольца энергия)
 - Гиббса 179-185
 - (см. Гиббса энергия)
 - ионизации атомов 236-238
 - значения (таблица) 481
 - ионной решетки 288-294
 - кинетическая 18
 - отталкивания ионов в решетке 289
 - потенциальная 18
 - изменение в зависимости от межатомных расстояний 271
- Энтальпия 165-169
 - гидратации ионов 400-402
 - диссоциации (термической) 291-292
 - ионизации 292, 294
 - испарения 178
 - калориметрическое измерение 169-170
 - кристаллической решетки 288-289
 - образования стандартная 171
 - плавления 173
 - процесса растворения 187, 400-402
 - стандартная образования 171
 - значения (таблица) 482-485
 - сублимации 292-293
 - фазового перехода 173
 - химической реакции 173-174
 - вычисление 175-177
- Энтальпийный фактор 185-186
- Энтропийный фактор 185-186
- Энтропия 178-179
 - абсолютные значения
 - веществ в стандартном состоянии 179
 - значения (таблица) 482-485
 - изменение в результате химических реакций 179
 - процесса расширения идеального газа 178-179
 - процесса растворения 400-402
 - смешения идеальных газов 398-399
 - спонтанного перехода в изолированной системе 179
- Эффект
 - свободной (неподеленной) пары электронов 296, 302-305
 - общего иона 108-109
 - проникновения электронов к ядру 233-235
 - экранирования ядра электронами 233-235
- Эффективный заряд ядра 233-235
- Эффузия газов 150-151
- Юнга* уравнение 368-369
- Ядро
 - состав 34

Учебное издание

ВОЛЬХИН Владимир Васильевич

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Лит. редактор Н.Г. Важенина
Техн. редактор и корректор Г.Я. Шилоносова

Лицензия ЛР № 020370 от 29.01.97

Подписано в печать 22.05.02. Формат 70×100/16.
Печать офсетная. Набор компьютерный. Усл. печ. л. 39,20.
Уч.-изд. л. 46,8. Тираж 500. Заказ № 1627.

Подготовка оригинал-макета – «Электронные издательские системы»
614600, г. Пермь, Комсомольский пр., 29а, к.113
тел. (3422) 198-033

Редакционно-издательский отдел
Пермского государственного технического университета
Адрес: 614600, Пермь, Комсомольский пр., 29а

Отпечатано в соответствии с качеством диапозитивов заказчика
в издательско-полиграфическом комплексе «Звезда»
614600, г. Пермь, ГСП-131, ул. Дружбы, 34

18																	
благородные газы													галогены				
Халькогены													галогены				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A													IV A				
III A																	

