

Т.В. Ступко

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций

Часть I

Красноярск 2016

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

Т.В. Ступко

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций

Часть I

Рекомендовано научно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению подготовки 19.03.02 «Технология продуктов питания из растительного сырья», 19.03.03 «Технология продуктов питания животного происхождения»

Красноярск 2016

Рецензенты:

*Г.В. Бурмакина, д-р хим. наук, главный научный сотрудник
ИХХТ СО РАН*

*А.С. Казаченко, канд. хим. наук, доц. каф. физической
и неорганической химии ИЦМиМ Сибирского федерального
университета*

Ступко, Т.В.

Основы общей и неорганической химии: курс лекций. Часть I /
Т.В. Ступко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2016. – 212 с.

В издании рассмотрены основы общей химии: законы атомно-молекулярного учения, строение вещества, основы химической кинетики и термодинамики, современные представления о реакциях в растворах, представления о комплексных соединениях.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 19.03.02 «Технология продуктов питания из растительного сырья», 19.03.03 «Технология продуктов питания животного происхождения».

© Ступко Т.В., 2016

© ФГБОУ ВО «Красноярский государственный
аграрный университет», 2016

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Основы общей и неорганической химии» составлено в виде комплекса из трех частей. Первая часть представляет из себя курс лекций по общей химии. В пособии рассмотрены основные законы и положения химии: законы атомно-молекулярного учения, строение вещества, основы химической кинетики и термодинамики, современные представления о реакциях в растворах, в том числе об окислительно-восстановительных процессах и комплексообразовании. Текст теоретического материала сопровождается рисунками, схемами и таблицами. Курс общей химии является основополагающим при изучении дисциплин естественно-научного цикла. На знание основных закономерностей химии студенты должны будут опираться при освоении дисциплин «Основы неорганической химии», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия», «Биологическая химия», а также учебных предметов профессионального цикла.

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой курса «Основы общей и неорганической химии». Весь материал разбит на отдельные модули и модульные единицы. Включены только теоретические вопросы курса, вопросы для подготовки к зачету, список литературы. Задания для самостоятельной работы студентов, примеры решения задач, а также справочные материалы, необходимые при решении задач, даны в дополнительном пособии, которое является продолжением настоящего. Данное пособие будет полезно для подготовки к практическим занятиям и выполнению проверочных контрольных мероприятий – тестов, контрольных работ, зачета. Отдельные темы курса не читаются на лекциях, а рассматриваются на лабораторно-практических занятиях или изучаются самостоятельно, в данном пособии представлен теоретический материал для изучения таких тем.

Пособие не заменит работу на лекции, однако поможет уточнить и расширить материал, прослушанный в аудитории.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ

Химия – наука о веществах и процессах их превращений, сопровождающихся изменением состава и структуры.

Общая химия изучает теоретические представления и концепции, составляющие фундамент всей системы химических знаний.

К числу основных обобщений химии и естествознания относятся:

1. Закон сохранения материи.
2. Атомно-молекулярная теория и стехиометрические законы химии.
3. Периодический закон и периодическая система элементов.
4. Теория химического строения.

1.1. Основные законы атомно-молекулярного учения

Как многие естественные науки, химия развивалась от ремесла к периоду накопления фактических знаний и только в XVIII–XIX вв. химия стала базироваться на научной теории. Благодаря ученым М.В. Ломоносову, Дж. Дальтону, А. Лавуазье, Ж. Прусту, А. Авогадро, Й. Берцелиусу, Д.И. Менделееву, А.М. Бутлерову в естественных науках утвердилось атомно-молекулярное представление о строении вещества.

Основные положения атомно-молекулярной теории

- Все вещества состоят из атомов.
- Атомы одного химического вещества обладают одинаковыми свойствами, но отличаются от атомов другого вещества. Химический элемент¹ – отдельный вид атомов с одинаковым атомным весом.
- При взаимодействии атомов образуются молекулы.
- Молекулы простых веществ (гомоядерные) состоят из атомов одного элемента, молекулы сложных веществ (гетероядерные) – из атомов разных элементов.
- При физических явлениях молекулы не изменяются, при химических происходит изменение их состава.

¹Современная формулировка. Химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра и числом протонов, совпадающим с порядковым (атомным) номером в таблице Менделеева

• Химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состояли исходные вещества.

Положения атомно-молекулярного учения были подтверждены экспериментально и сформулированы в виде стехиометрических законов.

Закон сохранения массы веществ (М.В. Ломоносов (1748 г.), А. Лавуазье (1785 г.))

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции, – этот закон является частью более общего закона сохранения материи.

«Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что, сколько чего у одного тела отнимается, столько же присовокупится к другому, так ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон распространяется и в самые правила движения, ибо тело, движущее своей силой другое, столь же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает» (М.В.Ломоносов²).

Взаимосвязь между массой и энергией вещества выражает уравнение Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где c – скорость света (электромагнитного излучения), равная $2,997925 \cdot 10^8$ м/с;

m – масса вещества, кг;

E – энергия, Дж.

Закон постоянства состава (Ж. Л. Пруст)

Состав чистого вещества не зависит от способа получения этого вещества.

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон)

Если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа.

²Ломоносов М.В. Избранные произведения в 2-х тт. М.: Наука, 1986.

Закон эквивалентов (В. Рихтер)

При образовании соединений элементы вступают во взаимодействия в строго определенных, эквивалентных, отношениях

$$m_1 \cdot \varepsilon_2 = m_2 \cdot \varepsilon_1$$

или *Моль эквивалентов одного вещества взаимодействует с одним молем эквивалентов другого вещества.*

Эквивалент – условная или реальная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон в реакциях окисления-восстановления или присоединять, замещать или отдавать протон или другой ион со степенью окисления один в реакциях ионного обмена.

Число эквивалентности (z) представляет собой небольшое положительное целое число, равное числу эквивалентов некоторого вещества, содержащихся в 1 моль этого вещества.

Фактор эквивалентности ($f_{\text{ЭКВ}}$) – число, показывающее, какая доля реальной единицы вещества реагирует (эквивалентна) с одним ионом водорода в кислотно-основной реакции или одним электроном в окислительно-восстановительной.

Значения фактора эквивалентности могут меняться от того, в какой конкретной реакции участвует данное вещество:

Например, фактор эквивалентности серной кислоты H_2SO_4 равен $1/2$, если замещаются 2 иона водорода (образуются сульфаты – Na_2SO_4), и 1, если замещается 1 ион водорода (образуются гидросульфаты – NaHSO_4).

Фактор эквивалентности связан с числом эквивалентности следующим соотношением:

$$Z = \frac{1}{f_{\text{ЭКВ}}}.$$

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{ЭКВ}}$) – масса одного моля эквивалентов вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу M :

$$M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M \text{ (г/моль)}.$$

Например, молярная масса эквивалента серной кислоты равна $1 \cdot 98 = 98 \text{ г/моль}$ (образуются сульфаты) и $1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$ (образуются гидросульфаты), а хлороводородной – $1 \cdot 36,5 = 36,5 \text{ г/моль}$.

Моль эквивалент элемента (\mathcal{E}) и масса моль эквивалента ($M_{\text{ЭКВ}}$) равны:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{V}; \quad M_{\text{ЭКВ}} = \frac{M}{V},$$

где V – валентность элемента в соединении; M – его молярная масса. Так \mathcal{E} меди в CuO равен $\frac{1}{2}$, а в Cu_2O – 1.

Эквивалентом сложного вещества будет такое его количество (моль), которое взаимодействует с 1 эквивалентом любого другого вещества.

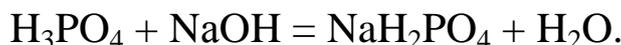
$$M_{\text{ЭКВ основания}} = \frac{M}{\text{кислотность}};$$

$$M_{\text{ЭКВ кислоты}} = \frac{M}{\text{основность}};$$

$$M_{\text{ЭКВ соли}} = \frac{M}{\text{основность} \cdot \text{кислотность}};$$

$$M_{\text{ЭКВ оксида}} = M_{\text{ЭКВ кислорода}} + M_{\text{ЭКВ элемента}}.$$

Например,



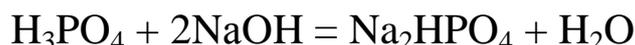
В данной реакции фосфорная кислота проявляет себя как одноосновная (один атом водорода заместился на атом металла), тогда: $\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/1 = 1$ моль, $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 1/1 = 1$ моль

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{98 \text{ г/моль}}{1 \text{ моль}} = 98 \text{ г};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = \frac{40 \text{ г/моль}}{1 \text{ моль}} = 40 \text{ г}.$$

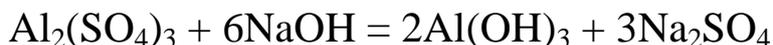
С одним эквивалентом кислоты прореагировал один эквивалент щелочи.

В реакции



фосфорная кислота проявляет себя как двухосновная, и её эквивалент равен $\frac{1}{2}$ моль, эквивалент гидроксида натрия равен 1 моль, с одним эквивалентом H_3PO_4 реагирует 1 эквивалент NaOH .

В реакции



$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{1}{2 \cdot 3} = 1/6 \text{ моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 1/1 = 1 \text{ моль}$$

вновь мы убеждаемся, что с одним моль эквивалентов сульфата алюминия реагирует 1 моль эквивалентов гидроксида натрия.

Закон простых объемных отношений

Объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов как небольшие целые числа.

Например, один объем кислорода реагирует точно с двумя объемами водорода, и при этом получается точно два объема водяного пара. Для получения хлороводорода надо взять точно одинаковые объемы хлора и водорода. После реакции объем газа остается прежним, т. е. из одного объема хлора и одного объема водорода получается два объема хлороводорода.

Закон Бойля-Мариотта

При постоянной температуре объем заданного количества газа обратно пропорционален его давлению.

$$n = \text{const и } T = \text{const};$$

$$PV = \text{const или } P_1V_1 = P_2V_2,$$

где P – давление, Па (паскаль) ($1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$, $1 \text{ мм.рт.ст.} = 133,322 \text{ Па}$, $760 \text{ мм рт ст} = 1 \text{ атм}$); V – объем вещества, м^3 .

Закон парциальных давлений (Дж. Дальтон)

Суммарное давление P газовой смеси представляет собой сумму парциальных давлений компонентов смеси.

$$P = \sum_i p_i,$$

где p_i – парциальное давление – давление, оказываемое одним компонентом смеси.

Закон Гей-Люссака

При постоянном давлении объем заданного количества газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.

При $P, n = \text{const}$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2},$$

где T – температура, °K ($273 \text{ K} = 0 \text{ °C}$); V – объем вещества, м^3 .

Закон Авогадро

В равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Если взять число граммов любого вещества, равное его относительной молекулярной массе, то независимо от агрегатного состояния вещества будет взято всегда одно и то же число молекул. Это число (N_0), получило название числа Авогадро. **Число Авогадро** принято равным $6,022045(31) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Для практических расчетов его обычно округляют до $6 \cdot 10^{23}$.

Количество частиц, равное числу Авогадро, называется «**моль**».

Моль равен количеству вещества системы, содержащему столько же элементарных частиц вещества (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько содержится в 0,012 килограмма углерода – 12, т. е. $6,022045(31) \cdot 10^{23}$ частиц

Масса 1 моль называется **молярной массой (M)**, и в соответствии с определением моля выражается в г/моль.

$$n = \frac{m}{M},$$

где n – количество вещества, моль; M – молярная масса вещества, г/моль; m – масса вещества в г.

Из всего сказанного выше следует, что **молярная масса**, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе в углеродной шкале атомных масс. Понятие моля как определенного числа частиц применяется к любым частицам. Например, можно взять два моля молекул воды, полмоля ионов натрия, четверть моля электронов и т. д.

Выводы из закона Авогадро позволяют проводить расчеты реакций, в которых участвуют газы:

1. Если массы любых, но равных объемов различных газов содержат равное число молекул, то они относятся друг к другу как молекулярные массы этих газов.

2. Если равные объемы различных газов содержат одинаковое число молекул, то и давление этих газов одинаково.

3. Массы различных газов, равные или пропорциональные их молекулярным массам, при одинаковых условиях занимают одинаковые или пропорциональные объемы. 1 моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) занимает $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

4. Отношение массы одного газа к массе такого же объема другого газа, взятых при одинаковых условиях, называется относительной плотностью – D.

Постоянство молярного объема есть свойство газов. При нормальных условиях и моль водорода и моль хлора занимает объем 22,4 л каждый, но жидкий водород и жидкий хлор имеют существенно меньшие и заметно разные молярные объемы (водород 0,029 л/моль, хлор 0,045 л/моль). В то же время число молекул или других частиц в моле одинаково и не зависит от агрегатного состояния.

Закон Клапейрона (объединенный газовый закон)

Для одного и того же количества вещества $n = \text{const}$

$$PV/T = \text{const},$$

то есть

$$P_1 V_1 / T_1 = P_0 V_0 / T_0.$$

Нормальные условия: $T_0 = 273,15 \text{ К}$, $P_0 = 101325 \text{ Па}$.

Для любого газа, количеством 1 моль, отношение $P_0 V_0 / T_0$ одинаково и называется **универсальной газовой постоянной – R:**

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клапейрона)

Для любого количества вещества (n):

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

где n – моль вещества.

Это уравнение называется уравнением состояния идеального газа, так как содержит все параметры, необходимые для описания состояния газа, кроме взаимодействия молекул газа. Идеальный газ – это газ, между молекулами которого нет никакого взаимодействия.

Законы атомно-молекулярного учения позволяют проводить количественные расчеты химических процессов.

Стехиометрические законы химии были в свое время сформулированы применительно к молекулам, а потому справедливы строго для молекулярной формы существования вещества. Для немолекулярных структур постоянство состава и вытекающие из него следствия не являются уже критерием образования химических соединений. Поэтому в настоящее время стехиометрические законы химии формулируются с учетом единства молекулярной и немолекулярной форм существования вещества. Большинство твердых неорганических веществ образуют немолекулярные кристаллы. Для их описания используется понятие **фаза**.

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, обладающая одинаковым химическим составом и термодинамическими свойствами, ограниченная поверхностью раздела. Фазы могут быть постоянного или переменного состава. К фазам постоянного состава относится большинство химических соединений в газообразном и конденсированном (твердом и жидком) состоянии. Фазы переменного состава – это газообразные, жидкие и твердые растворы, а также твердые соединения, состав которых, в зависимости от условий получения, варьируется в некоторых пределах.

Для немолекулярных кристаллов понятие молекулы лишено смысла. Для них формой существования химического соединения в твердом состоянии является фаза. Свойства вещества немолекулярной структуры, зависят от состава и химического строения фаз.

В настоящее время установлено, что к соединениям переменного состава относится большинство бинарных соединений в твердом состоянии. Позднее вещества постоянного состава называли *дальтонидами*³, а переменного состава – *бертоллиды*⁴. Для соединений перемен-

³ Названы в честь английского ученого Джона Дальтона, внесшего первостепенный вклад в утверждение атомистических представлений в науке.

⁴ Названы в честь французского ученого Клода Луи Бертолле. Наблюдая за процессами выпадения осадков из растворов, Бертолле пришел к выводу о зависимости направления реакций и состава образующихся соединений от массы реагентов и условий протекания реакций. По вопросу о непостоянстве состава соединений и изменчивости сил химического сродства Бертолле вел длительную полемику с Ж.Л. Прустом. В начале XIX в эта дискуссия завершилась в пользу Пруста, и закон постоянства состава получил признание большинства химиков. Однако в начале XX в Н.С. Курнаков открыл существование предвиденных Бертолле химических индивидуальных веществ переменного состава, которые в память Бертолле назвал бертоллидами.

ного состава, не имеющих молекулярной структуры, вместо молекулярной массы целесообразно ввести понятие формульной массы. Формульная масса равна сумме атомных масс, входящих в данное соединение элементов, умноженных на фактические стехиометрические индексы химической формулы соединения. К примеру, формульная масса оксида титана (2+) состава $\text{TiO}_{0,82}$ равна $47,90 + 16,00 \cdot 0,82 = 61,02$. Для молекулярных структур формульная масса вещества совпадает с его молекулярной массой.

1.2. Классификация и номенклатура неорганических веществ⁵

Классификация неорганических соединений

В настоящее время известно более 100 тысяч неорганических веществ, классифицировать которые по одному признаку невозможно. По составу все вещества делятся на простые, бинарные и сложные (в том числе комплексные соединения). Простые вещества делятся на металлы и неметаллы. Их можно также разделить на вещества с молекулярной и (Cl_2 , S_8) и немолекулярной (C , Li) структурой кристаллической решетки.

Бинарные соединения по характеру химической связи разделяются на ионные (NaCl), ковалентные (HCl) и металлоподобные. К последним относятся интерметаллиды – соединения между металлами, например, Zn_3Ag_2 . Различают также бинарные соединения постоянного (CO_2) и переменного (TiO_x) состава. Общепринята классификация бинарных неметаллоподобных соединений по природе анионообразователя: гидриды, оксиды, хлориды, карбиды, нитриды, сульфиды и т. д.

В свою очередь, например, оксиды можно подразделять на кислотные (SO_3), основные (CaO), амфотерные (ZnO) и индифферентные (NO). Последние не реагируют ни с водой, ни с кислотами, ни с щелочами (рис. 1).

Кроме того, соединения с кислородом в зависимости от степени окисления элемента делятся на низшие (CO , Cl_2O) и высшие (CO_2 , Cl_2O_7), а в зависимости от степени окисления кислорода на оксиды (Na_2O); пероксиды (H_2O_2), надпероксиды (KO_2) и озониды (KO_3).

⁵Тема изучается по учебно методическому пособию Ступко Т.В. «Основы общей и неорганической химии. Ч. III» самостоятельно и рассматривается на лабораторно-практических занятиях.

Химические вещества можно также классифицировать по функциональному признаку: окислители и восстановители, растворители и осадители, кислоты и основания, соли. В свою очередь кислоты и основания делятся на одно-, двух- (и т. д.) основные и кислотные, соответственно, а также на сильные (HClO_4 , NaOH), средней силы (H_2SO_3 , Ca(OH)_2) и слабые (H_2F_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Кроме того, кислоты различают: бескислородные (H_2S), кислородосодержащие (H_2CO_3), комплексные ($\text{H}[\text{BF}_4]$), а также мономерные (H_3PO_4), димерные ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), полимерные (HPO_3)_n.

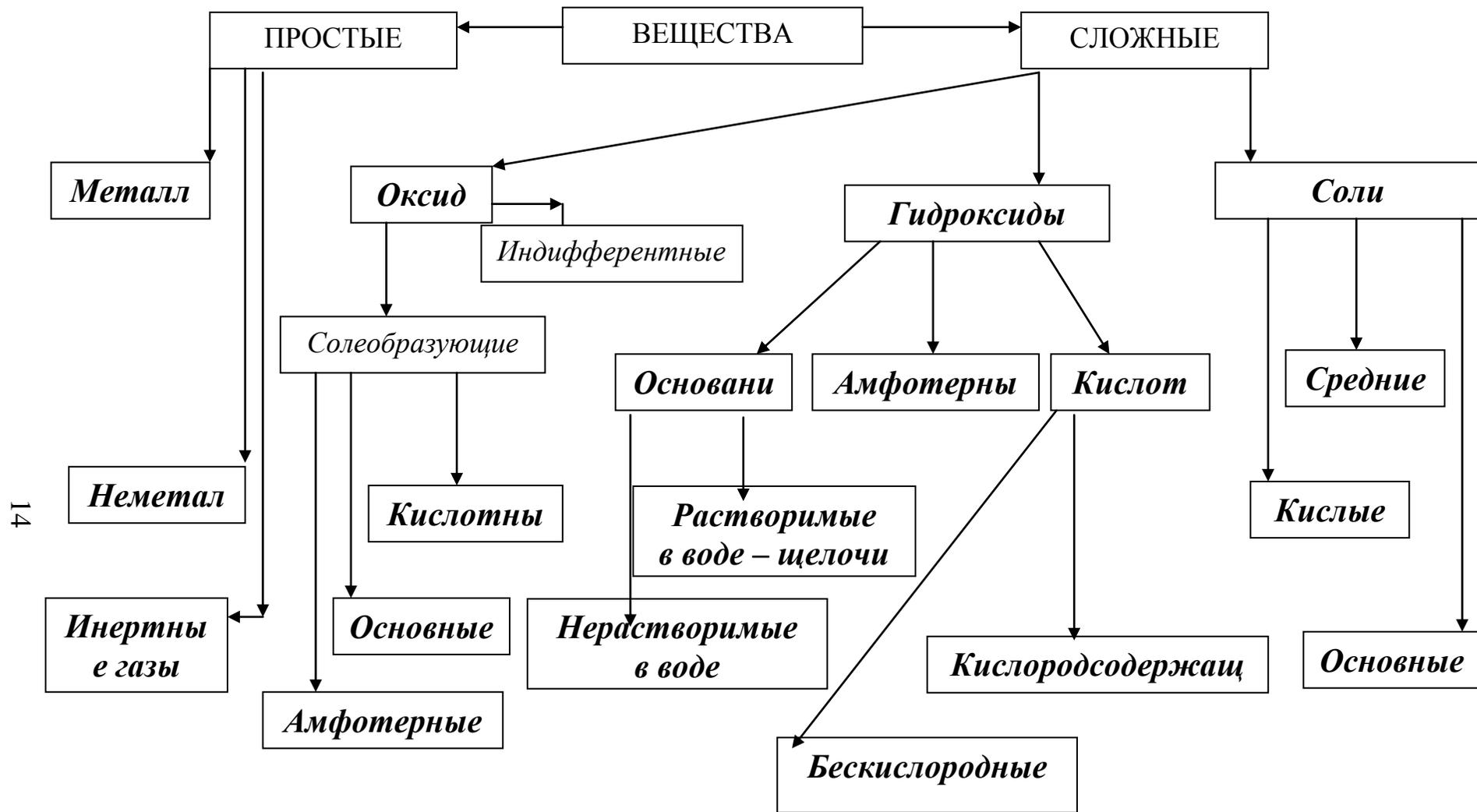
Соли тоже подразделяются на кислородные – Na_2SO_4 , бескислородные – NaF , комплексные – $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, на средние – FeCl_3 , кислые – CaHPO_4 , основные – Fe(OH)Cl , а также на простые – NaI , двойные – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$ и смешанные – $(\text{FeCl}_2)_2\text{SO}_4$.

Возможна классификация веществ по агрегатному состоянию: твердые (C , ZnO), жидкие (Hg , Mn_2O_7), газообразные (H_2 , CO); по растворимости, например, в воде: растворимые – NaNO_3 , NH_3 , среднерастворимые – CO_2 , Ca(OH)_2 и малорастворимые – H_2 , CuO , BaSO_4 .

Номенклатура неорганических соединений

Во времена алхимии названия веществам давали по их свойствам, по применению, по месту нахождения, по сырью, из которого они были выделены, или по именам авторов, получивших их впервые. Например, водород, соль Глаубера ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), берлинская лазурь ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) соляная кислота (HCl) и другие. Эти названия тривиальные (исторические).

Однако накопление фактического материала привело к необходимости сведения многочисленных данных о веществах в справочники и выдвинуло проблему создания систематической номенклатуры, которая и была разработана в 1787 г. Комиссией Парижской Академии наук. По новой номенклатуре для наименования химического соединения предлагалось брать корни греческого или латинского названия его составных частей, а если два простых вещества образуют несколько соединений, то в названии изменяли суффиксы (например, сульфит и сульфат натрия, азотистая и азотная кислота).



14

Рисунок 1 – Важнейшие классы неорганических веществ

В 1957 г Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) издал правила номенклатуры неорганических соединений, которые были расширены и уточнены в 1977 г. Цель номенклатуры ИЮПАК – стандартизировать систематические названия химических веществ так, чтобы по ним можно было составлять стехиометрические формулы, отражающие строение веществ.

По номенклатурным правилам ИЮПАК каждое вещество получает в соответствии с его формулой систематическое название, полностью отражающее его состав. Для ограниченного числа наиболее распространенных веществ правила ИЮПАК разрешают использовать исторически сложившиеся (традиционные) названия: карбонат, сульфат и другие, которые, однако, требуют дополнительного запоминания, так как не дают точного представления о составе. Допускается также использование небольшого числа специальных названий – вода, аммиак, гидразин, аммоний.

Названия простых веществ. Простые вещества называют так же, как и соответствующие химические элементы. Для аллотропных форм⁶ простых веществ в названиях указывают число атомов в молекуле с помощью числовых приставок:

1 – моно;	4 – тетра;	7 – гепта;	10 – дека;
2 – ди;	5 – пента;	8 – окта;	11 – ундека;
3 – три;	6 – гекса;	9 – нона;	12 – додека.
13 – тридека;	20 – эйкоза;	25 – пентакоза.	

Неопределенное число атомов обозначается приставкой «поли». Для твердых полиморфных модификаций допускается их обозначение греческими буквами: α , β , γ , δ и так далее, начиная с низкотемпературной модификации (табл. 1).

⁶Аллотропия – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента, различных по строению и свойствам (так называемых аллотропных модификаций или форм).

Таблица 1 – Названия простых веществ

Символ	ИЮПАК	Тривиальное (традиционное) название
H	Моноводород	Атомарный водород
H ₂	Диводород	Молекулярный водород
O ₃	Триоксиген	Озон
P ₄	Тетрафосфор	Белый фосфор
P _n	Полифосфор	Черный фосфор
S ₈	Цикло-октасера	Кристаллическая сера, построенная из циклических молекул S ₈ (λ-сера)
α-S	α-сера	Сера ромбическая
β-S	β-сера	Сера моноклинная
S _n	Катена-полисера	μ-сера пластическая, построенная из полимерных цепных молекул

Название простых ионов. Название простых **катионов** строится из слова «катион» в именительном падеже и русского названия элемента в родительном падеже, если катион одноатомный. В случае необходимости римской цифрой в скобках указывают степень окисления элемента (табл. 2).

Таблица 2 – Названия одноатомных катионов

Катион	Международная номенклатура ИЮПАК	Русский вариант ИЮПАК
H ⁺	Водород катион	Катион водород
Fe ²⁺	Железо (II) катион	Ион железо (II), (читается ион железо два)
Fe ³⁺	Железо (III) катион	Катион (ион) железо (III)

Если катион многоатомный, то стехиометрические отношения можно выражать с помощью системы Штока или системы Эванса-Бассета (табл. 3).

Названия **анионов** строятся из корня латинского названия элемента, суффикса «ид» и слова «ион».

Например, H⁻ – гидрид-ион, N³⁻ – нитрид-ион, S₂²⁻ – дисульфид (2-)-ион, J₃⁻ – трийодид (1-)-ион.

Таблица 3 – Названия многоатомных катионов

Катион	Русский вариант ИЮПАК	
	Система Штока	Система Эванса-Бассета
H_2^+	Катион диводорода (I)	Ион диводорода (1^+) (читается: ион диводорода один плюс)
Hg_2^{2+}	Катион диртути (II)	Ион диртути (2^+)
O_2^+	Катион дикислорода (I)	Ион дикислорода (1^+) (катион диокси-генила)

Названия сложных катионов и анионов строятся по принципам номенклатуры комплексных соединений (например, NH_4^+), в которых различают центральный атом (N) и атомы или молекулы, или ионы, связанные с ним, то есть лиганды (от лат. *ligare* – связывать, соединять) (H).

Некоторым катионам и анионам вместо систематических названий даны специальные:

OH^- – гидроксид-ион; CN^- – цианид-ион; NCS^- – тиоцианат-ион;
 O_2^{2-} – пероксид-ион; O_3^- – озонид-ион; O_2^- – надпероксид-ион;
 VO^{2+} – катион ванадил; NO_2^+ – катион нитрил.

Катионы, образованные некоторыми элементами с водородом и включающие большее число атомов водорода, чем требуется по правилу нейтральности, носят групповое название **-ониевые** катионы. Их специальные названия:

H_2F^+ – катион фторония; H_3O^+ – катион оксония;
 H_3S^+ – катион сульфония; NH_4^+ – катион аммония;
 PH_4^+ – катион фосфония; AsH_4^+ – катион арсония.

Названия сложных веществ. Химическая формула сложного вещества включает в себя условно электроположительную составляющую, или реальный катион, и условно электроотрицательную составляющую, или реальный анион, причем катион в формуле ставится на первое место, анион – на второе. *Исключения:* NH_2OH , NH_3 и N_2H_4 . Если катионов или анионов несколько, то первым пишется ион менее электроотрицательного элемента, например: $KNaCl_2$, $NaNH_4Cl_2$. Названия электроотрицательных и электроположительных

составляющих в сложных веществах строятся так же, как названия свободных анионов и катионов, лишь слова «ион» и «катион» опускаются.

Составлять систематическое название сложного вещества, например Mn_2O_7 , можно двумя способами:

- используя числовые приставки: гептаоксид димарганца;
- указывая степень окисления менее электроотрицательного элемента: оксид марганца (VII) – способ Штока.

Названия, построенные по второму способу, менее громоздки, но первый способ более универсален и точен. Например, по названию бромид ртути (I) можно написать формулу $HgBr$, а это не верно, истинная молекулярная формула вещества – Hg_2Br_2 . Если использовать первый способ построения названия, это соединение будет называться дибромид диртути. Оба способа построения названия используют в зависимости от целесообразности.

При наличии нескольких электроотрицательных или электроположительных составляющих их названия перечисляют в алфавитном порядке, что не всегда соответствует формуле, и пишут через дефис: $FeCuS_2$ – дисульфид железа-меди, $AsOF_3$ – оксид-трифторид мышьяка, $Sr(HS)Cl$ – гидросульфид-хлорид стронция, $V_3O_5(OH)_4$ – тетрагидроксидпентаоксид триванадия. Для интерметаллических соединений названия состоят из одного слова: $AuCu_3$ – золототримедь.

Для однозначного обозначения веществ одинакового состава, но с разным расположением атомов в названиях указывают химическим символом (через дефис) тот элемент, который присоединен к другой составляющей, например, $HOCN$ – цианат-О водорода, $HNCO$ – цианат-N водорода, $HCNO$ – цианат-С водорода.

Название гидратов. Название гидратов начинается со слова «гидрат» с указанием, если нужно, числа молекул воды греческим числительным: $NH_3 \cdot H_2O$ – гидрат аммиака, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – гептагидрат сульфата железа (II).

Название бескислородных кислот. Водные растворы бинарных соединений водорода с галогенами и халькогенами (элементами VIA группы) являются кислотами. Их название строится из названия элемента, окончания «о» и слов «водородная кислота»: HCl – хлороводородная кислота, H_2Te – теллуrowодородная кислота, HCN – циановодородная кислота, HN_3 – азотистоводородная кислота, $HNCS$ – тиоциановодородная кислота.

Название оксокислот (кислородсодержащих) и их солей. Систематическое название строится из слов «водород» или «кислота» и названия кислотного остатка по принципу названий комплексных соединений. Например, H_2SO_4 – тетраоксосульфат (VI) водорода, или тетраоксосерная (VI) кислота; H_2MnO_4 – тетраоксомарганцовая (VI) кислота, или тетраоксоманганат (VI) водорода; H_3MnO_4 – тетраоксомарганцовая (V) кислота, или тетраоксоманганат (V) водорода. Названия наиболее распространенных кислот остаются традиционными (табл. 4).

Если элемент образует оксокислоту в высшей или единственной степени окисления, то ее название состоит из корня русского названия элемента и суффикса **-ная, -овая, -евая**. Названия кислот, которые элемент образует не в высшей степени окисления, строятся аналогично, но используются суффиксы **-ов-, -ист-, -новат-, или -новатист-**, в зависимости от возможной степени окисления элемента.

Если элемент в одной и той же степени окисления образует кислоты, различающиеся по «содержанию воды», то названия кислот (а также их солей) начинаются с приставок **орто-, мезо-** или **мета-**, смысл которых ясен из примеров: H_5JO_6 – ортойодная кислота, H_3JO_5 – мезойодная кислота, HJO_4 – метайодная кислота, H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, HPO_3 – метафосфорная кислота (табл. 4). Оксокислоты, содержащие два или более центральных атома, носят групповое название поликислот и в их конкретное название вводят соответствующую числительную приставку. Например, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – дисерная кислота.

Традиционные названия средних солей образуют из названия кислотного остатка и катиона: FeSO_3 – сульфит железа (III).

Традиционные названия основных солей (гидроксо солей) образуют, добавляя к наименованию аниона соответствующей средней соли приставку **гидроксо-**: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – гидроксокарбонат меди (II).

Традиционные названия кислых солей образуют, добавляя к наименованию аниона соответствующей соли приставку **гидро-**: KHSO_3 – гидросульфит калия или сульфит калия-водорода, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – дигидродифосфат натрия или дифосфат (V) динатрия-диводорода.

**Таблица 4 – Традиционные названия кислот
и кислотных остатков**

Формула кислоты	Традиционное название кислоты	Название кислотного остатка
H_3AsO_4	Ортомышьяковая	Ортоарсенат
H_3AsO_3	Ортомышьяковистая	Ортоарсенит
H_2CO_3	Угольная	Карбонат
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$H_2Cr_2O_7$	Дихромовая	Дихромат
$HClO$	Хлорноватистая	Гипохлорит
$HClO_2$	Хлористая	Хлорит
$HClO_3$	Хлорноватая	Хлорат
$HClO_4$	Хлорная (перхлорная)	Перхлорат
$HMnO_4$	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцеватая	Манганат
H_2MnO_3	Марганцовистая	Манганит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HNO_2	Азотистая	Нитрит
$HOCN$	Циановая	Цианат
$HNCO$	Изоциановая	Изоцианат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
$H_4P_2O_7$	Дифосфорная	Дифосфат
H_2SO_4	Серная	Сульфат
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_5	Пероксомоносерная	Пероксосульфат
$H_2S_2O_8$	Пероксодисерная	Пероксодисульфат
$H_2S_2O_3$	Тиосерная	Тиосульфат

Структурно-графические формулы веществ

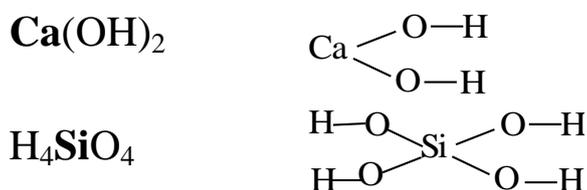
Эмпирические формулы дают информацию о качественном и количественном составе соединений. Взаимное расположение атомов в молекуле вещества отражают структурно-графические формулы, однако они не показывают пространственное расположение атомов.

При составлении структурно-графических формул можно руководствоваться следующими правилами:

1. Элементы соединяются в соответствии с их валентностью.

2. Черточка в формуле обозначает единичную химическую связь, количество черточек соответствует валентности, например, K_2O записывается как $K-O-K$.

3. Состав кислот и оснований следует начинать изображать с центрального атома, например:



4. Если в молекуле кислоты содержится больше атомов кислорода, чем водорода, то «избыточные» атомы кислорода соединены с центральным атомом двойной связью, например:



5. При написании графических формул солей исходят из графических формул кислот, заменяя атомы водорода на атомы металла, учитывая его валентность.

Структурно-графические формулы некоторых веществ приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Структурные формулы некоторых веществ

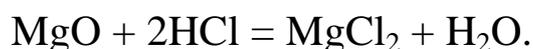
Эмпирическая формула	Структурно-графическая формула	Эмпирическая формула	Структурно-графическая формула
$HClO_3$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O=Cl-O-H \\ \parallel \\ O \end{array}$	$HClO_4$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O=Cl-O-H \\ \parallel \\ O \end{array}$
H_2CO_3	$\begin{array}{c} O-H \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O-H \\ \\ H-O \end{array}$	HNO_3	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O=N-O-H \end{array}$
H_2SO_4	$\begin{array}{c} HO \quad O \\ \diagdown \quad \parallel \\ S \\ \diagup \quad \parallel \\ HO \quad O \end{array}$	H_2SO_3	$\begin{array}{c} H-O \quad O-H \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \\ \parallel \\ O \end{array}$
H_2SO_5	$\begin{array}{c} H-O \quad O-O-H \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \\ \parallel \\ O \end{array}$	$H_2S_2O_8$	$\begin{array}{c} H-O \quad O-O \quad O-O \quad O-H \\ \diagdown \quad \parallel \quad \parallel \quad \diagup \\ S \quad O \quad O \quad S \\ \parallel \quad \parallel \\ O \quad O \end{array}$
$H_2S_2O_3$	$\begin{array}{c} S \\ \parallel \\ O=S-O-H \\ \parallel \\ O-H \end{array}$	H_2CrO_4	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ O=Cr-O-H \\ \parallel \\ O-H \end{array}$
$H_2Cr_2O_7$	$\begin{array}{c} H-O \quad O-H \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad O \\ \parallel \quad \parallel \\ Cr \quad O \quad Cr \\ \parallel \quad \parallel \\ O \quad O \end{array}$	H_3PO_4	$\begin{array}{c} H-O \quad O-H \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad O \\ \parallel \quad \parallel \\ P \\ \parallel \\ O-H \end{array}$

Общие химические свойства основных классов неорганических веществ

Оксиды – вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых – кислород в степени окисления (–2). По химическим свойствам их подразделяют на индифферентные, или несолеобразующие (CO, NO), и солеобразующие, которые бывают основными, кислотными и амфотерными.

Химические свойства основных оксидов

1. Взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:



2. Взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей:

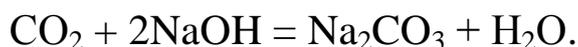


3. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой с щелочей:



Химические свойства кислотных оксидов

1. Взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды:



2. Взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей.

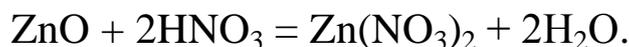
3. Большинство кислотных оксидов взаимодействует с водой с образованием кислот:



Очень немногие кислотные оксиды не взаимодействуют с водой. Наиболее известный из них оксид кремния (SiO_2).

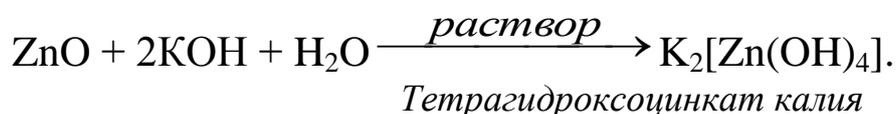
Химические свойства амфотерных оксидов

1. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием солей и воды:



В этих реакциях амфотерные оксиды играют роль основных.

2. Амфотерные оксиды взаимодействуют с щелочами с образованием солей и воды:

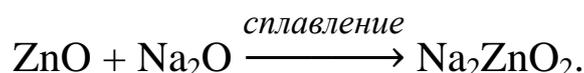


В этих реакциях амфотерные оксиды играют роль кислотных.

3. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей:



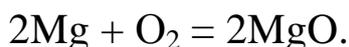
4. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей:



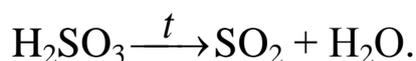
Получение оксидов

Оксиды могут быть получены различными способами.

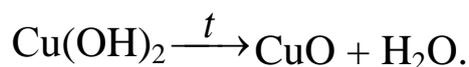
а) Взаимодействием простых веществ с кислородом:



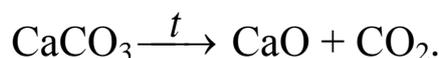
б) Разложением некоторых оксокислот:



с) Разложением нерастворимых оснований:



д) Разложением некоторых солей:



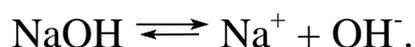
Основания – сложные вещества, при диссоциации которых в воде образуются гидроксид-ионы и никаких других анионов.

По растворимости в воде основания делятся на две группы:

- нерастворимые в воде – Fe(OH)_3 , Cu(OH)_2 ;
- растворимые в воде (щелочи) – гидроксиды щелочных и щелочеземельных металлов – LiOH , NaOH , KOH , CsOH , RbOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 .

Химические свойства оснований

Общие свойства оснований объясняются наличием в растворах гидроксид-анионов OH^- , которые образуются в результате электролитической диссоциации молекул оснований:

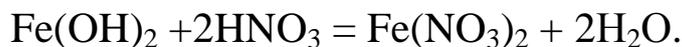
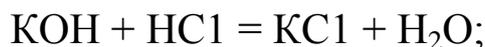


1. Водные растворы щелочей изменяют окраску индикаторов (табл. 6).

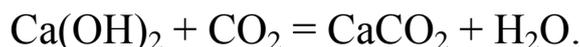
Таблица 6 – Изменение цвета индикаторов в растворах

Индикатор	Цвет индикатора	Цвет индикатора в растворе щелочи	Цвет индикатора в растворе кислоты
Лакмус	Фиолетовый	Синий	Красный
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	Бесцветный
Метилоранж	Оранжевый	Желтый	Красный

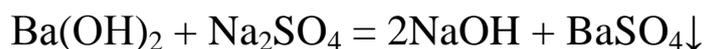
2. Основания взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды (реакция нейтрализации). Например,



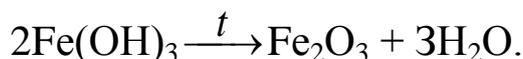
3. Щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием соли и воды:



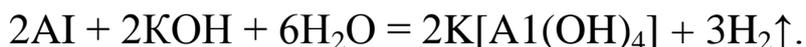
4. Растворы щелочей взаимодействуют с растворами солей, если в результате образуется нерастворимое основание или нерастворимая соль. Например,



5. Нерастворимые основания при нагревании разлагаются на основной оксид и воду.



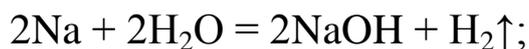
6. Растворы щелочей взаимодействуют с металлами, которые образуют амфотерные оксиды и гидроксиды (Zn, Al и др.).



Получение оснований

1. Получение растворимых оснований:

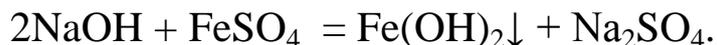
а) взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



б) взаимодействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



2. Получение нерастворимых оснований действием щелочей на растворимые соли металлов:

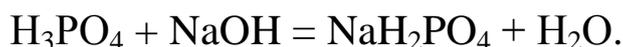
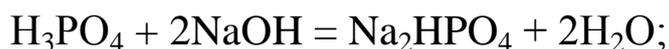
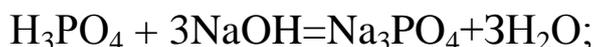


Кислоты – сложные вещества, при диссоциации которых в воде образуются ионы водорода H^+ и никаких других катионов.

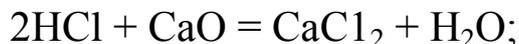
Химические свойства кислот

Общие свойства кислот в водных растворах обусловлены присутствием ионов H^+ (вернее H_3O^+), которые образуются в результате электролитической диссоциации молекул кислот:

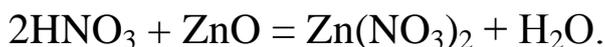
1. Кислоты одинаково изменяют цвет индикаторов (табл. 6).
2. Кислоты взаимодействуют с основаниями. Например,



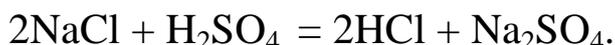
3. Кислоты взаимодействуют с основными оксидами:



4. Кислоты взаимодействуют с амфотерными оксидами:

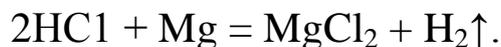
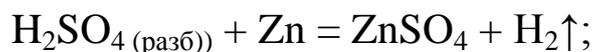


5. Кислоты взаимодействуют с некоторыми средними солями с образованием новой соли и новой кислоты, реакции возможны в том случае, если в результате образуется нерастворимая соль или более слабая (или более летучая) кислота, чем исходная. Например,

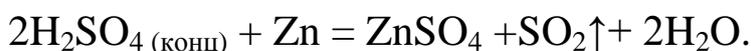


6. Кислоты взаимодействуют с металлами. Характер продуктов этих реакций зависит от природы и концентрации кислоты и от активности металла. Например, разбавленная серная кислота, хлороводородная кислота и другие кислоты-неокислители взаимодействуют с

металлами, которые находятся в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода. В результате реакции образуются соль и газообразный водород:

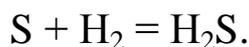


Кислоты-окислители (концентрированная серная кислота, азотная кислота HNO_3 любой концентрации) взаимодействуют и с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода с образованием соли и продукта восстановления кислоты. Например,



Получение кислот

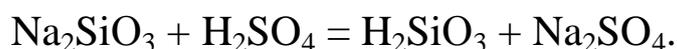
1. Бескислородные кислоты получают путем синтеза из простых веществ и последующим растворением продукта в воде:



2. Оксокислоты получают взаимодействием кислотных оксидов с водой:

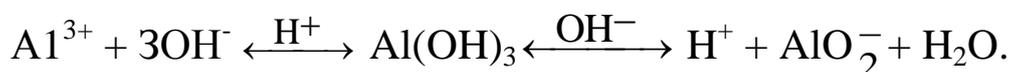


3. Большинство кислот можно получить взаимодействием солей с кислотами:



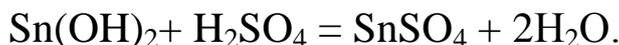
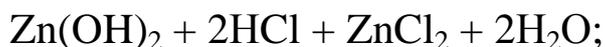
Амфотерные гидроксиды

1. В нейтральной среде (чистая вода) амфотерные гидроксиды практически не растворяются и не диссоциируют на ионы. Они растворяются в кислотах и щелочах. Диссоциацию амфотерных гидроксидов в кислой и щелочной средах можно выразить следующими уравнениями:

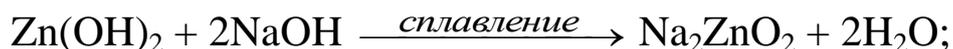


2. Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами, образуя соль и воду.

Взаимодействие амфотерных гидроксидов с кислотами:



Взаимодействие амфотерных гидроксидов со щелочами:



Соли – продукты замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атомы металла или замещения гидроксид-иона в молекуле основания кислотными остатками.

Общие химические свойства солей

1. Соли в водных растворах диссоциируют на ионы:

а) средние соли диссоциируют на катионы металлов и анионы кислотных остатков:



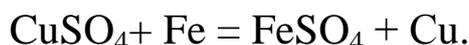
б) кислые соли диссоциируют на катионы металла и сложные анионы:



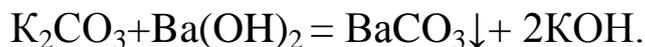
в) основные соли диссоциируют на сложные катионы и анионы кислотных остатков:



2. Соли взаимодействуют с металлами с образованием новой соли и нового металла. Данный металл может вытеснять из растворов солей только те металлы, которые находятся правее его в электрохимическом ряду напряжений:



3. Растворимые соли взаимодействуют со щелочами с образованием новой соли и нового основания. Реакция возможна, если образующееся основание или соль выпадают в осадок. Например,



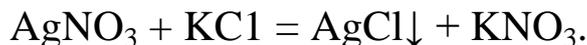
4. Соли взаимодействуют с кислотами с образованием новой более слабой кислоты или новой нерастворимой соли:



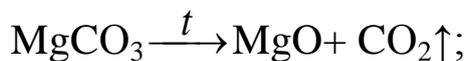
При взаимодействии соли с кислотой, образующей данную соль, получается кислая соль (это возможно в том случае, если соль образована многоосновной кислотой). Например,



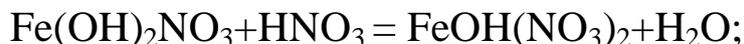
5. Соли могут взаимодействовать между собой с образованием новых солей, если одна из солей выпадает в осадок:



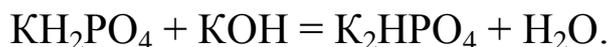
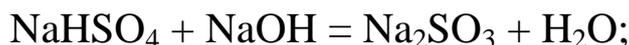
6. Многие соли разлагаются при нагревании:



7. Основные соли взаимодействуют с кислотами с образованием средних солей и воды:



8. Кислые соли взаимодействуют с щелочами с образованием средних солей и воды:



Получение солей

Все способы получения солей основаны на химических свойствах важнейших классов неорганических соединений. Десять классических способов получения солей представлены в таблице. 7.

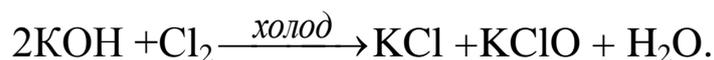
Кроме общих способов получения солей, возможны и некоторые частные способы:

1. Взаимодействие металлов, оксиды и гидроксиды которых являются амфотерными, со щелочами.

2. Сплавление солей с некоторыми кислотными оксидами.



3. Взаимодействие щелочей с галогенами:



4. Взаимодействие галогенидов с галогенами:

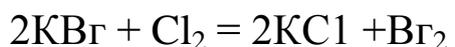


Таблица 7 – Основные способы получения солей

Вещество	Неметалл	Кислотный оксид	Кислота	Соль
Металл	Соль	–	Соль + ...	Соль + металл
Основной оксид	–	Соль	Соль + вода	–
Основание	–	Соль + вода	Соль + вода	Соль + основание
Соль	–	–	Соль + кислота	Соль + соль

Связь между классами неорганических соединений, которая основана на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется генетической (рис. 2).

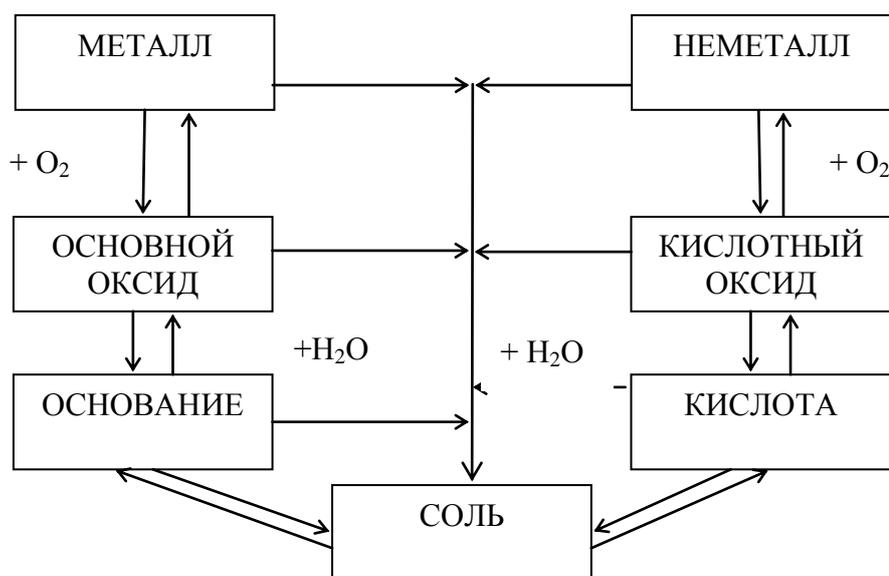


Рисунок 2 – Схема генетической связи основных классов неорганических соединений

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте понятия: атомная и молекулярная масса, моль, молярная масса, эквивалент.
2. Дайте формулировку стехиометрических законов химии: постоянства состава, сохранения массы вещества, кратных отношений. Почему эти законы называются стехиометрическими? Каким образом они подтвердили правильность атомно-молекулярного учения?
3. Газовые законы. При каких условиях газовые законы выполняются?
4. По каким характеристикам веществ проведена их классификация на основные классы неорганических соединений?
5. Оксиды. Определение, классификация, номенклатура, основные химические свойства.
6. Основания. Определение, классификация, номенклатура, основные химические свойства.
7. Кислоты. Определение, классификация, номенклатура, основные химические свойства.
8. Соли. Определение, классификация, номенклатура, основные химические свойства.

2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Строение атома

Доказательством сложности строения атомов явилось открытие следующих явлений и законов:

1. **Периодический закон элементов Д.И. Менделеева⁷**, 1869 г.: *Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от их атомного веса.*

Периодичность изменения свойств элементов наводила на мысль о сложности строения атома, о периодичности, повторяемости каких-то характеристик атома.

2. **Атомные спектры.** Атомы испускают и поглощают электромагнитное излучение (в том числе видимый свет). Атомные спектры (рис. 3) являются линейчатыми – они состоят из отдельных спектральных линий. Спектры излучения и поглощения атомов подобны отпечаткам пальцев: каждый химический элемент характеризуется своим спектром. Изолированные атомы испускают свет только с определенными длинами волн. Линии поглощения атомов всех элементов точно соответствуют их линиям испускания.

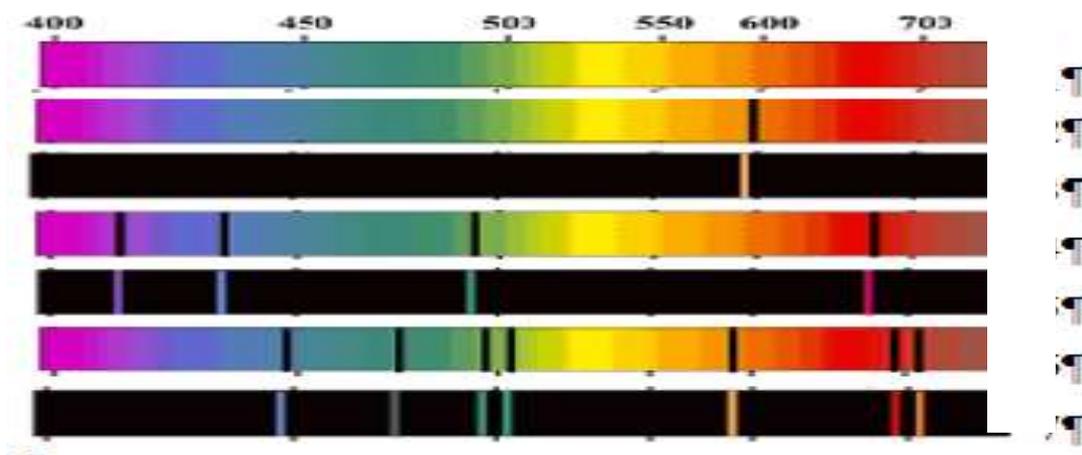


Рисунок 3 – Оптические спектры: 1 – сплошной спектр испускания; 2 – спектр испускания натрия; 3 – спектр поглощения натрия; 4 – спектр испускания водорода; 5 – спектр поглощения водорода; 6 – спектр испускания гелия; 7 – спектр поглощения гелия

⁷Дмитрий Иванович Менделеев (8 февраля 1834 г., Тобольск – 20 января 1907 г., Санкт-Петербург) – русский ученый-энциклопедист, химик, физик, метролог, технолог, геолог, приборостроитель, педагог, экономист. Профессор Санкт-Петербургского университета.

3. Катодные лучи. В 1855 г. немецкий стеклодув Г. Гейслер изготовил стеклянные сосуды особой формы и вакуумировал их. Немецкий физик и математик Ю. Плюккер использовал трубки Гейслера для изучения электрических разрядов в вакууме и газах. Плюккер впаял в трубки два электрода, создал между ними электрический потенциал и получил электрический ток. Под действием тока в трубках возникало свечение. При достаточно глубоком вакууме свечение в трубке исчезало, и только вблизи анода было заметно зеленое свечение стекла трубки. В 1875 г. английский физик Уильям Крукс сконструировал трубки, в которых можно было получить более глубокий вакуум. Крукс помещал в трубку кусок металла, при этом на стекле на противоположном от катода конце появлялась тень. Однако в то время физики не знали, что представляет собой электрический ток. Они не могли вполне определенно сказать, что же все-таки движется от катода к аноду. В 1876 г. немецкий физик Эуген Гольдштейн назвал этот поток катодными лучами. В течение нескольких десятилетий ученые не могли прийти к единому мнению относительно природы катодных лучей. Крукс показал, что катодные лучи отклоняются под действием магнитного поля. А в 1897 г. английский физик Джозеф Джон Томсон показал, что катодные лучи отклоняются под действием электрического поля и, следовательно, представляют собой поток отрицательно заряженных частиц. В 1911 г. американский физик Роберт Эндрюс Милликен измерил минимальный электрический заряд, который может нести частица, и рассчитал ее массу, равную $1/1837$ массы атома водорода. Таким образом, была открыта первая из субатомных частиц – электрон.

4. Явление радиоактивности. В 1896 г. французский физик Анри Беккерель обнаружил, что соли урана испускают неизвестное излучение, способное проникать через непрозрачные для света преграды и вызывать почернение фотоэмульсии. Это явление он назвал радиоактивностью. Через два года французские физики Мария и Пьер Кюри обнаружили радиоактивность тория и открыли два новых радиоактивных элемента – полоний и радий.

Эрнест Резерфорд и его ученики доказали, что радиоактивные ядра могут испускать частицы трех видов: положительно и отрицательно заряженные и нейтральные. Эти три вида излучений

были названы α -, β - и γ -излучениями. В магнитном поле α - и β -лучи испытывают отклонения в противоположные стороны, γ -лучи в магнитном поле не отклоняются (рис. 4).

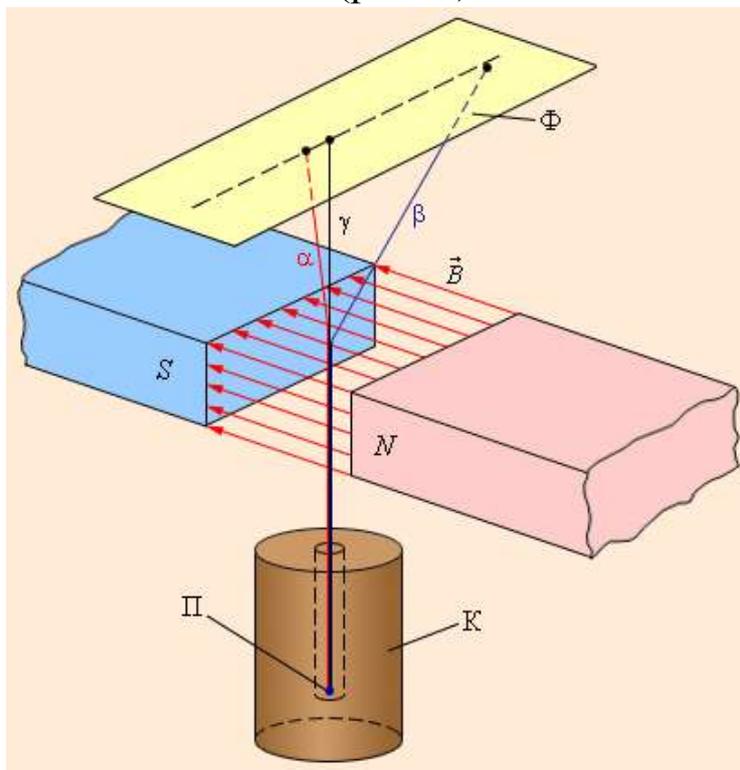


Рисунок 4 – Схема опыта по обнаружению α -, β - и γ -излучений: К – свинцовый контейнер; П – радиоактивный препарат; Ф – фотопластинка; \vec{B} – магнитное поле

Во втором десятилетии XX в. исследования показали, что α -лучи представляют поток ядер гелия, β -лучи – это поток электронов, γ -лучи представляют собой коротковолновое электромагнитное излучение с чрезвычайно малой длиной волны $\lambda < 10^{-10}$ м.

Планетарная модель атома Резерфорда

Эрнест Резерфорд предложил *планетарную* модель атома, согласно которой в центре атома находится ядро, а вокруг ядра подобно планетам, вращаются электроны. Заряды электронов уравновешиваются положительным зарядом ядра, и атом в целом остаётся электронейтральным. Возникающая вследствие вращения электронов, центробежная сила уравновешивается электростатическим притяжением электронов к противоположно заряженному ядру.

Свои предположения Резерфорд подтвердил опытом. Он изучал траектории полета α -частиц, бомбардирующих листки золотой фольги толщиной около 0,0005 мм. Ученый обнаружил, что подавляющее большинство α -частиц, пройдя через фольгу, продолжало двигаться в прежнем направлении. Небольшая часть α -частиц отклонялась от своего пути на различные углы, а отдельные частицы начинали двигаться в противоположном направлении. Такое поведение α -частиц можно объяснить лишь тем, что они, проходя через металл, как бы наталкивались на положительно заряженную часть атома – ядро, масса которого больше массы α -частицы, и попадали в поле действия кулоновских сил отталкивания. Проходя через фольгу, α -частицы встречают на своем пути множество атомов металла, но отклоняется от первоначального пути только одна из ста тысяч α -частиц, прошедших через фольгу. Это можно объяснить лишь тем, что размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома. В то же время масса атома фактически сосредоточена в ядре. Следовательно, плотность атомных ядер очень велика.

Однако, планетарная модель не могла объяснить устойчивости атома. Вращаясь вокруг ядра, электрон должен часть своей энергии испускать в виде электромагнитных колебаний, непрерывно излучая электромагнитную энергию, электрон должен постепенно приближаться к ядру и, в конце концов, упасть на него: существование атома должно прекратиться.

Строение атома по Бору

Следующим шагом в развитии представлений о строении атома явилась теория, созданная в 1913 г. датским физиком Нильсом Бором. Эта теория объединила ядерную модель атома с квантовой теорией света.

Согласно квантовой теории света, лучистая энергия испускается или поглощается телами отдельными порциями – *квантами*, а излучение представляет собой поток *фотонов*, энергия которых тем больше, чем выше частота излучения. Величина кванта энергии связана с частотой излучения ν или длиной волны λ соотношением

$$E = h\nu = h \cdot c / \lambda,$$

где E – энергия кванта, h – постоянная Планка, равная $6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж/с; c – скорость света, равная $2,998 \cdot 10^8$ м/с.

Принимая во внимание линейчатый характер атомных спектров и положение квантовой теории света о прерывистом характере излучения, Бор в основу своей теории положил представление о дискретном, прерывном изменении энергии электрона в атоме.

Согласно теории Бора, *электроны могут обращаться вокруг ядра атома только по строго определенным, разрешенным круговым орбитам, причем, двигаясь по таким орбитам, электроны не излучают электромагнитную энергию* (первый постулат теории Бора). В основном, невозбужденном состоянии, атом обладает минимальной энергией, и электрон вращается по наиболее близкой к ядру орбите. В этом случае связь электрона с ядром наиболее прочная. Если атом получает дополнительную порцию энергии, он переходит в возбужденное состояние. При этом электрон перемещается на одну из наиболее удаленных от ядра орбит. Таким образом, энергия электрона в возбужденном атоме больше, чем энергия электрона в атоме в основном, невозбужденном состоянии. Возбужденное состояние атома очень непродолжительно: оно длится лишь стомиллионные доли секунды, после чего электрон возвращается на исходную орбиту. Он может перейти с отдаленной орбиты на исходную, непосредственно, либо через находящиеся между ними другие разрешенные орбиты. Этот переход электрона сопровождается уменьшением энергии атома и выделением ее в виде электромагнитного излучения. Второй постулат Бора, гласит, что *излучение энергии атома происходит только при переходе электрона с более отдаленных орбит на орбиты, расположенные ближе к ядру*. Электрон, движущийся по одной и той же орбите, не излучает энергию. В атоме, находящемся в основном состоянии, электрон может вращаться бесконечно долго, т. е. такой атом является очень устойчивой системой.

При переходе электрона с более отдаленной от ядра орбиты на орбиту, более близкую к ядру, атом излучает энергию:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu = h \cdot c / \lambda,$$

где E_1 и E_2 – энергия атома в состояниях 1 и 2.

В классической механике вращение тела вокруг центра определяется моментом количества движения mvr , где m – масса тела; v – скорость его движения; r – радиус окружности, по которому оно вращается. По Бору момент количества движения электрона в атоме водорода может быть равен только целому числу квантов действия:

$$mvr = nh/2\pi,$$

где n – натуральное число.

Принимая во внимание равенство центробежной и центростремительной сил, действующих в системе ядро атома водорода – электрон:

$$mv^2/r = e^2/r^2,$$

где e – заряд электрона, можно рассчитать радиусы разрешенных орбит в атоме водорода и скорости движения по ним электрона.

$$r = h^2 n^2 / 4\pi \cdot m e^2;$$

$$v = 2\pi e^2 / hn.$$

Например, для основного состояния атома водорода ($n = 1$):

$$r = (6,625 \cdot 10^{-27})^2 / 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-26} \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2 = 0,053 \text{ нм};$$

$$v = 2 \cdot 3,14 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10})^2 / 6,625 \cdot 1 \cdot 10^{-27} = 2200 \text{ км/с}.$$

Радиус следующей орбиты ($n = 2$) равен 0,212 нм, а скорость движения электрона на этой орбите составляет 1/2 его скорости на первой орбите, т. е. примерно 1100 км/с.

Теория Бора объяснила физическую природу линейчатого характера атомных спектров как результат перехода электрона с одной разрешенной орбиты атома на другую, и позволила рассчитать положение линий в спектре.

В дальнейшем в теорию Бора были внесены дополнения, допускавшие возможность движения электрона в атоме не только по круго-

вым, но и по эллиптическим орбитам, расположенным в различных плоскостях. Несмотря на эти дополнения и усовершенствования, теория Бора не смогла объяснить некоторые свойства многоэлектронных атомов.

Современные представления о строении атома водорода

Атом имеет сложное строение и состоит из ядра и электронов. Основными компонентами ядра являются протоны и нейтроны – они определяют положительный заряд ядра атома и его массу (табл. 8). В пространстве вокруг ядра находятся отрицательно заряженные электроны. Сумма электронов нейтрального атома равна сумме протонов ядра и порядковому номеру элемента в Периодической системе.

Таблица 8 – Характеристики основных элементарных частиц атома

Частица		Масса, а.е.м.	Масса, г	Заряд
Протон	1_1p	1,0073	$1,67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	0_1n	1,0087	$1,67 \cdot 10^{-24}$	0
Электрон	\bar{e}	0,00055	$9,1 \cdot 10^{-28}$	-1

Современная теория строения атома опирается на квантовую механику. Основные положения, лежащие в ее основе:

Уравнение М. Планка

Свет испускается порциями – квантами. Энергия кванта электромагнитного излучения (E) пропорциональна его частоте (ν)

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка (квант действия), равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек.

Уравнение де Бройля

Все микрочастицы обладают свойствами как частицы, так и волны – корпускулярно-волновой дуализм. Масса (m) и скорость частицы (v) связаны с длиной ее волны (λ)

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Принцип неопределенности (В. Гейзенберг)

Невозможно в любой данный момент времени определить и положение в пространстве, и импульс электрона с точностью большей, чем величина $h/4\pi$.

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h/4\pi,$$

где Δp_x – неопределенность в величине импульса (mv); Δx – неопределенность в положении частицы в пространстве.

Из этих положений следует, что нельзя говорить о какой-либо определенной траектории движения электрона, можно лишь судить о той или иной степени вероятности его нахождения в данной точке пространства. Часть пространства, в пределах которого вероятность пребывания электрона наибольшая называется *электронное облако*. Для характеристики формы электронного облака принято понятие *электронная орбиталь*. Вероятность нахождения электрона в каком-либо элементарном объеме (W) пропорциональна квадрату абсолютного значения величины, которая названа волновой функцией (Ψ):

$$W = |\Psi|^2.$$

Эрвин Шредингер (австрийский физик-теоретик) предложил уравнение, учитывающие не только все электростатические взаимодействия электронно-ядерных систем, но и волновые свойства электронов. Это уравнение решается, если некоторые значения принимают числа, названные квантовыми.

Главное квантовое число – n , оно может принимать только положительные целочисленные значения: 1, 2, 3 и т. д. Оно показывает

среднее расстояние электрона от ядра. Состояние электрона, отвечающее определенному значению главного квантового числа, называют *энергетическим уровнем* электрона в атоме (табл. 9).

Форму электронного облака (рис. 5) описывает *орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число – l*.

При данном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число l может принимать любые целочисленные значения от 0 до $n-1$. Принято обозначать орбитали строчными буквами латинского алфавита: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Орбитальное квантовое число отображает энергию электрона на *подуровне*.

Ориентацию орбиталей в пространстве определяет третье квантовое число, называемое *магнитным квантовым числом и обозначаемое m_l* . При данном орбитальном квантовом числе l магнитное квантовое число m_l может принимать любые целочисленные значения от $-l$ до $+l$, в том числе нулевое значение. Оно определяет число орбиталей в одном и том же электронном слое: одна s -орбиталь ($m = 0$), три p -орбитали (m равно $-1, 0, +1$), пять d -орбиталей (m равно $-2, -1, 0, +1, +2$), семь f -орбиталей.

Таблица 9 – **Возможные значения квантовых чисел**

n	l	m_l	m_s	Формула	Емкость подуровня	Емкость уровня
1	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	1s	2	2
2	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	2s	2	8
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	2p	6	
3	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	3s	2	18
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	3p	6	
	2 (d)	+2,+1,0,-1,-2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	3d	10	
4	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	4s	2	32
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	4p	6	
	2 (d)	+2,+1,0,-1,-2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	4d	10	
	3 (f)	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3 (семь орбиталей)	(+1/2, -1/2)·7	4f	14	

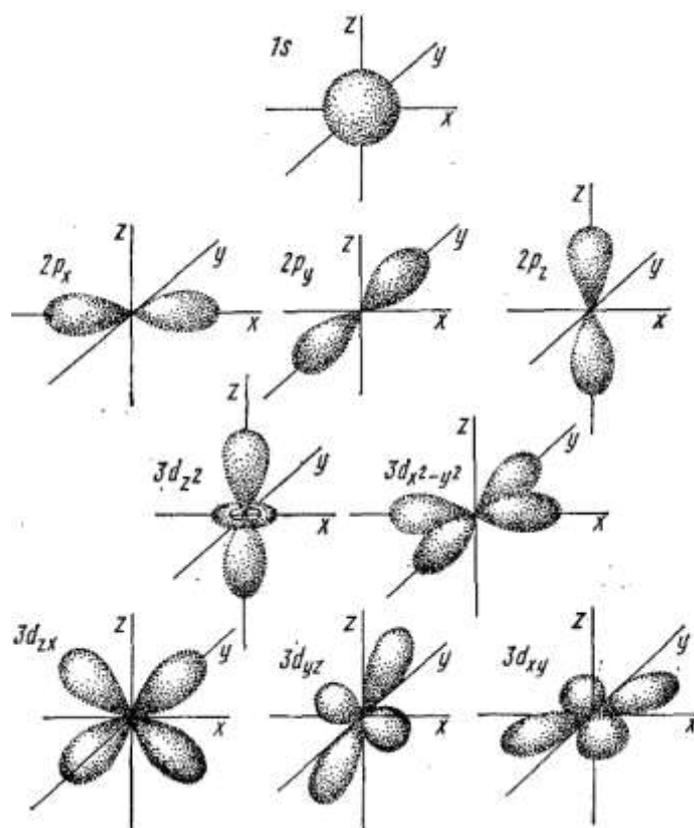


Рисунок 5 – Форма электронных орбиталей

Четвертое квантовое число, называемое **спиновым квантовым числом** и обозначаемое m_s , может иметь два значения: $+1/2$ и $-1/2$. m_s характеризует собственный момент количества движения (момент импульса) электрона.

Заполнение электронами электронных орбиталей многоэлектронных атомов

Уравнение Шредингера позволяет точно рассчитать энергию электрона в одноэлектронной системе (атом водорода). Для атомов остальных элементов допускают, что электронные орбитали в них такие же, как в атоме водорода, а заполнение электронами этих орбиталей осуществляется по трем принципам: минимума энергии, запрета Паули и правила Хунда.

Принято структуру электронных оболочек атома записывать в виде электронной или электронно-графической формулы. При заполнении электронных слоев атома в стационарном (невозбужденном) состоянии выдерживается **принцип наименьшей энергии электрона**, в соответствии с которым

Наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме отвечает минимальная из возможных энергия этого электрона.

Поэтому заполнение электронных слоев начинается с уровней, характеризующихся самой низкой энергией. Энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) (**первое правило Клечковского**). Если для двух орбиталей суммы ($n+l$) имеют одинаковые значения, то вначале электронами заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа (**второе правило Клечковского**) (рис. 6).

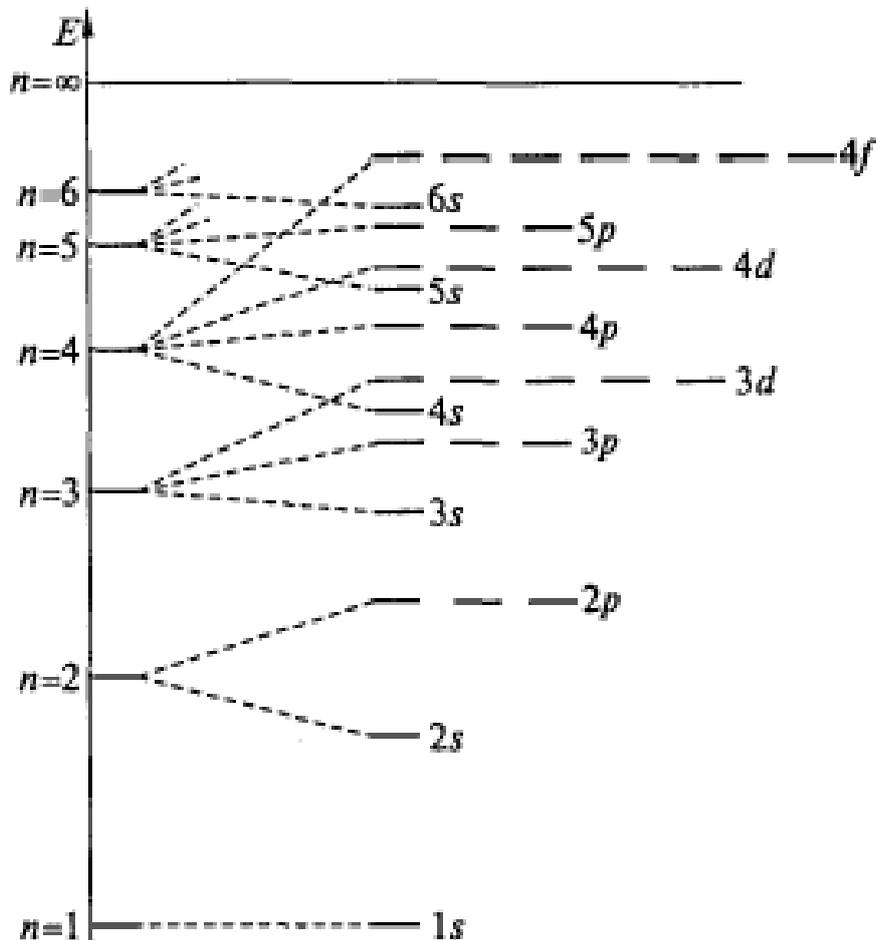


Рисунок 6 – Изменение энергии электронных орбиталей

Порядок заполнения электронами орбиталей следующий:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d.

Принцип (запрет) Паули

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

Из этого следует, что на каждой орбитали, характеризующейся определенными значениями главного n , орбитального l и магнитного m_l квантовых чисел, может находиться не более двух электронов,

спины которых имеют противоположные знаки. Два электрона, находящиеся на одной орбитали (и характеризующиеся противоположно направленными спинами), называются *спаренными*. Спины одного направления называют параллельными, а противоположно направленные – антипараллельными. Принцип Паули позволяет рассчитать максимальное число электронов на каждом энергетическом уровне и подуровне в атоме (табл. 9). Максимальное число электронов на подуровне с орбитальным квантовым числом l равно $2(2l+1)$.

Строение каждого электронного слоя зависит от значения главного квантового числа. Так, К-слой ($n = 1$) состоит лишь из одной s -орбитали; L-слой ($n = 2$) содержит одну $2s$ -орбиталь и три $2p$ -орбитали; М-слой ($n = 3$) состоит из одной $3s$ -орбитали, трех $3p$ -орбиталей и пяти $3d$ -орбиталей и т. д. Электронная емкость слоя, определяемая максимальным количеством электронов N в данном электронном слое, описывается формулой

$$N = 2n^2,$$

где n – главное квантовое число.

Рассчитанное по этой формуле максимальное количество электронов в каждом слое оказывается равным: для 1-слоя – 2, для 2-слоя – 8, для 3-слоя – 18, для 4-слоя – 32 электронам.

Расположение электронов по слоям и орбиталям называется *электронной конфигурацией (формулой)*. При записи электронной конфигурации указывают значение главного квантового числа, затем – буквами s , p , d , f – значение орбитального квантового числа, а сверху справа над буквой – число электронов на данной орбитали. Последовательность заполнения электронами орбиталей различных электронных слоев можно представить себе следующим образом:

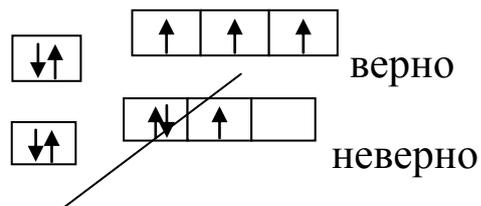
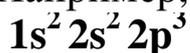


Правило Хунда

Суммарное спиновое число электронов данного подуровня должно быть максимальным.

Это означает, что в каждой из орбиталей подуровня заполняется сначала один электрон, а только после исчерпания незаполненных орбиталей на эту орбиталь добавляется второй электрон.

Например, атом азота – N



Основные характеристики атомов

К важнейшим характеристикам атома относятся:

- размер атома, его радиус;
- энергетические характеристики – потенциал ионизации и энергия сродство к электрону;
- спектральные характеристики;
- магнитные свойства.

Атомные радиусы

Атом не имеет точного размера, так как его электронная плотность сильно размыта. Поэтому радиус атома – условное понятие, зависящее от способа его определения. Различают ковалентные, металлические, Ван-дер-Ваальсовы и ионные радиусы (рис. 7). Радиус атома оценивают в 1 ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), нанометрах ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$) или пикометрах ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$).

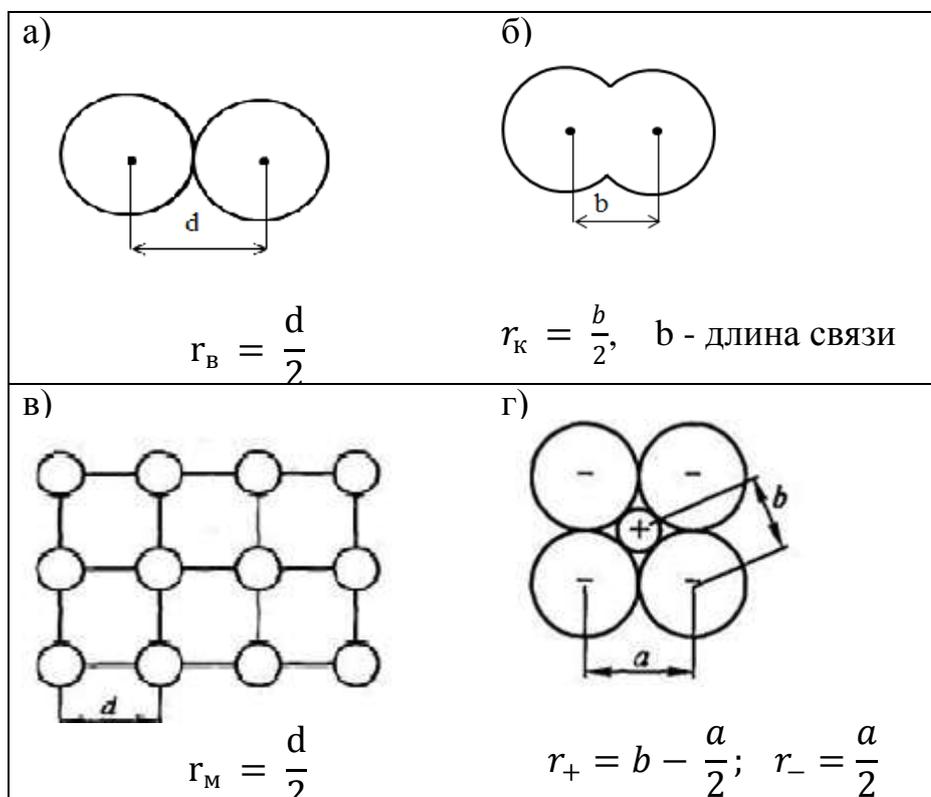


Рисунок 7 – Атомные радиусы:

a – Ван-дер-Ваальсов; *б* – ковалентный; *в* – металлический; *г* – ионный

Радиусы различных типов значительно отличаются друг от друга (табл. 10). Разработаны также теоретические способы определения радиусов атомов, основанные на расчете атомных волновых функций. Такие радиусы называют орбитальными.

Таблица 10 – Сопоставление разных типов радиусов натрия и хлора

Атом	Радиус, пм			
	ковалентный	металлический	Ван-дер-Ваальсов	ионный
Na	15,6	19,0	–	09,5 (Na ⁺)
Cl	09,9	–	18,5	18,1 (Cl ⁻)

Изменение радиусов элементов в Периодической системе носит периодический характер. Основная тенденция в периодах – уменьшение радиусов атомов, а в группах – их увеличение.

Подобное изменение атомных радиусов обусловлено увеличением в периоде эффективного заряда ядра, стремящегося «сжать» атомные орбитали. Изменение радиусов в группах меньше изменения их в периодах и оно неравномерно, что связано со значительным уменьшением радиусов при заполнении d- и f-орбиталей.

Потенциал (энергия) ионизации

Минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома, находящегося в основном состоянии, называется потенциалом ионизации (J):



Величина J является мерой прочности связи электрона с ядром. Чем больше значение J, тем больше неметаллические свойства элемента. Потенциал ионизации (J) измеряют в вольтах; численно он равен энергии ионизации в электрон-вольтах.

На рисунке 8 представлена зависимость изменения первого потенциала ионизации атома от заряда ядра. Она также носит периодический характер. По периоду величина J₁ увеличивается, что обу-

словлено ростом эффективного заряда ядра. Локальные минимумы связаны с особенностями электронной конфигурации атомов.

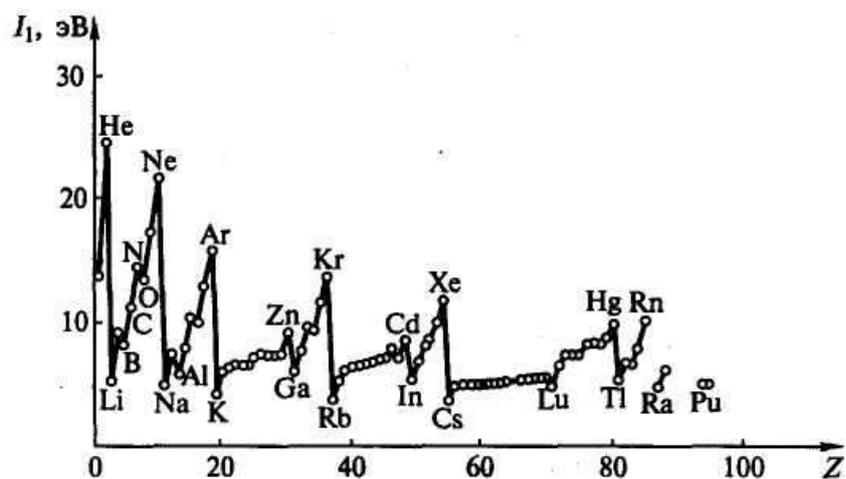


Рисунок 8 – Зависимость величины первого потенциала ионизации (J_1) от порядкового номера элемента (Z)

Например, J_1 уменьшается при начале заполнения p-орбиталей (B, Al, Ga и т. д.) и при появлении спаренных электронов на внешних p-орбиталях (O, S, Se и т. д.). В группах для s- и p-элементов величина J_1 уменьшается, а для d-элементов изменяется немонотонно, что объясняется увеличением эффективного заряда ядра при незначительном изменении радиуса по мере заполнения d- и f-уровней, а также различной степенью экранирования.

Атомы способны отдавать не один электрон:

$$\begin{aligned} A &= A^+ + e, J_1; \\ A^+ &= A^{2+} + e, J_2, \dots, \\ A^{n-1} &= A^{z+} + e, J_n. \\ J_1 &< J_2 < J_3 \dots \dots < J_n. \end{aligned}$$

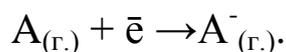
Например, для атома бора: B $1s^2 2s^2 2p^1$:

$$\begin{aligned} B &\rightarrow B^+ + e; & J_1 &= 830 \text{ кДж}; \\ B^+ &\rightarrow B^{2+} + e; & J_2 &= 2510 \text{ кДж}; \\ B^{2+} &\rightarrow B^{3+} + e; & J_3 &= 3800 \text{ кДж}; \\ B^{3+} &\rightarrow B^{4+} + e; & J_4 &= 25900 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Энергия химических реакций колеблется в среднем от 50 до 1000 кДж, катионы бора B^{2+} , B^{3+} «химическим» путем получить невозможно. Это общая закономерность: многозарядные одноатомные катионы при обычных условиях протекания химических реакций существовать не могут.

Энергия сродства к электрону

Способность атома присоединять электрон с образованием отрицательно заряженного иона количественно характеризуется изменением энергии процесса, которую называют энергией сродства к электрону (F):



Энергия сродства к электрону может быть и положительной и отрицательной величиной.

Наибольшим сродством к электрону обладают р-элементы VII группы. Наименьшее сродство к электрону у атомов с конфигурацией s^2 (Be, Mg, Zn) и s^2p^6 (Ne, Ar) или с наполовину заполненными р-орбиталями (N, P, As) (рис. 9).

Чем больше сродство к электрону данного атома, тем более устойчив образующийся ион. Чем труднее нейтральный атом отдает электрон, тем больше его способность к присоединению дополнительного электрона с образованием отрицательно заряженного иона, тем ярче выражены неметаллические свойства.

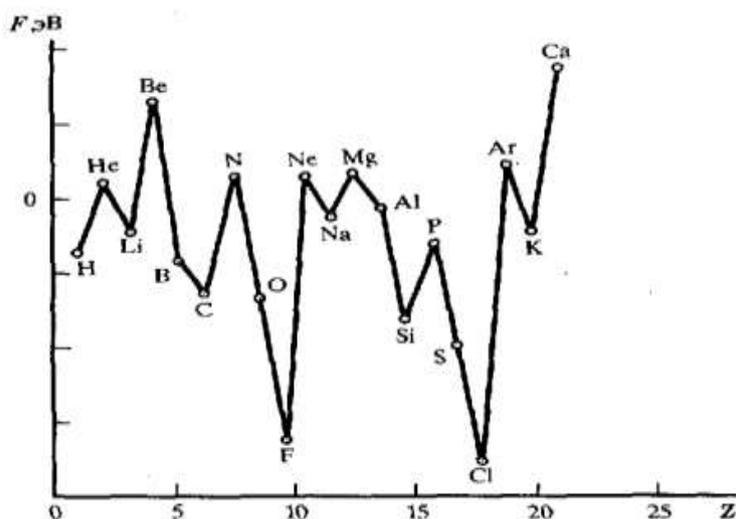


Рисунок 9 – Зависимость величины энергии сродства к электрону (F_1) от порядкового номера элемента (Z)

Ионы с зарядами A^{2-} , A^{3-} неустойчивы: второй, третий и так далее электроны испытывают сильное отталкивание от аниона, и многозарядные частицы реально не существуют.

Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) характеризует способность атомов притягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами в гетероатомной молекуле.

Наиболее электроотрицательными (рис. 10) являются элементы с валентными орбиталями, близкими к завершению (галогены).

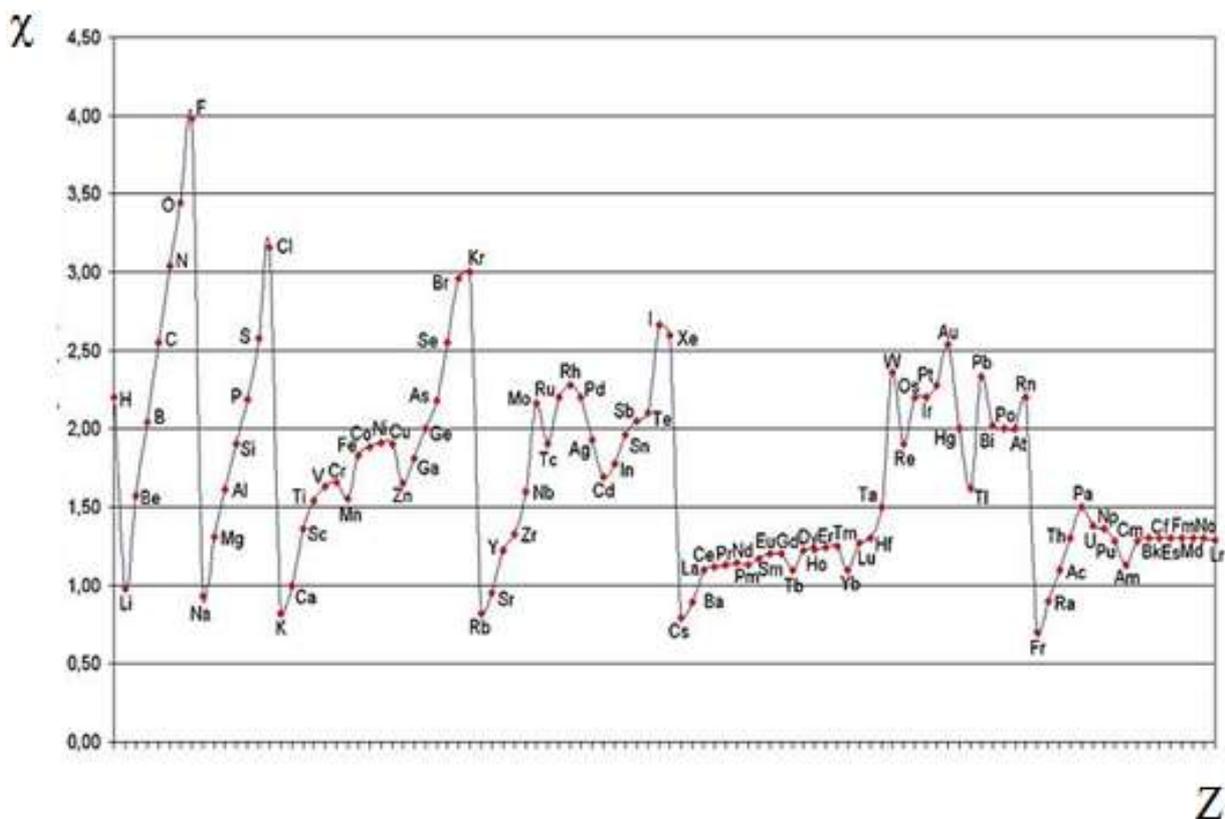


Рисунок 10 – Зависимость электроотрицательности от порядкового номера элемента

Наименее электроотрицательными являются элементы с минимальным числом электронов на валентных орбиталях (щелочные металлы). Таким образом, электроотрицательность элементов в периоде системы Менделеева возрастает, а в группе – уменьшается.

Магнитный момент

Магнитные свойства атомов, характер их взаимодействия с внешним магнитным полем, определяются эффективным магнитным моментом ($\mu_{\text{эфф}}$). Для легких атомов ($Z < 30$) основной вклад в эту величину вносит собственный магнитный момент электрона:

$$\mu_{\text{эфф}} = 2 \sqrt{S(S+1)},$$

где $S = \sum m_s$ – суммарный спин атома.

Поскольку в суммарный спин атома вклад вносят только неспаренные электроны (n), то

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{n(n+2)}.$$

Атом или ион, все электроны которого спарены, и, следовательно, эффективный магнитный момент которого равен нулю, называются *диамагнитными*. При внесении в магнитное поле диамагнитные вещества выталкиваются.

Атомы или ионы, обладающие эффективным магнитным моментом, отличным от нуля, т. е. имеющие неспаренные электроны, называются *парамагнитными*. Такие вещества втягиваются во внешнее магнитное поле.

Контрольные вопросы

1. Доказательства сложного строения атома. Планетарная модель атома.
2. Волновые свойства микрочастиц. Уравнение де-Бройля. Принцип неопределенности.
3. Уравнение Шредингера, на основании чего оно получено? Физический смысл Ψ^2 ? Что значит решить уравнение Шредингера?
4. Определение электронной плотности и орбитали. В чем сходство и различие между понятиями «орбита» в теории Бора и «орбиталь» в квантовой механике?
5. Квантовые числа электрона в атоме. Квантовые числа, определяющие:
 - энергию электрона в одноэлектронной и многоэлектронной системе в присутствии и в отсутствии внешнего магнитного поля;
 - количество орбиталей на данном уровне и подуровне;
 - форму орбитали и ее направленность относительно внешнего магнитного поля.
6. Электронные конфигурации атомов. Правило Гунда. Принцип Паули. Правила Клечковского.
7. Электронный слой, оболочка, подуровень. Емкость и порядок заполнения электронных подуровней в атоме.
8. Энергия сродства к электрону, энергия ионизации, электроотрицательность. Их изменение по периодам и группам Периодической таблицы.

1.2. Периодический закон и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

По мере накопления сведений о свойствах химических элементов возникла острая необходимость их классификации. Многие химики пытались разрабатывать систематику элементов. Так, английский химик Джон Ньюлендс, размещая элементы в порядке возрастания их атомных масс, заметил, что химические свойства восьмого элемента подобны свойствам первого, то есть существует периодичность в свойствах. Этой закономерности он дал название *закон октав*. Немецкий химик Иоганн Вольфганг Деберейнер составлял триады из сходных по химическим свойствам элементов и указывал, что в триадах атомная масса среднего элемента приблизительно равна среднему арифметическому атомных масс двух крайних элементов. Александр Эмиль Шанкуртуа, французский геолог и химик, разместил элементы в порядке возрастания их атомных масс по винтовой линии, описанной вокруг цилиндра. Сходные элементы при этом располагались друг под другом. Немецкий ученый Виктор Мейер, разместив элементы в порядке увеличения их атомных масс, получил шесть групп подобных элементов.

Однако никто из названных исследователей не сумел за этими отдельными аналогиями увидеть один из основных законов химии. Задача была решена в 1869 г. великим русским ученым Д.И. Менделеевым. Открытый им **Периодический закон** и созданная на его основе **Периодическая система элементов** стали фундаментом современной химии.

Изучая свойства химических элементов, Д.И. Менделеев пришел к выводу, что многие свойства определяются атомной массой элементов, поэтому в основу систематики элементов он положил атомную массу как *«точное, измеримое и никакому сомнению не подлежащее»* свойство. По мнению Менделеева, *«масса вещества есть именно свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными весами их, с другой стороны»*.

Менделеев разместил все известные в то время элементы в порядке возрастания их атомных масс и обнаружил, что в полученном ряду наблюдается периодичность изменения свойств элементов. Например, в ряду от Li к F по мере увеличения атомной массы наблюдалось закономерное изменение химических свойств элементов и их соединений. Литий является типичным металлом, у следующего за ним элемента – бериллия – металлические свойства выражены значительно слабее. По

величине атомной массы за бериллием идет бор – элемент с неметаллическими свойствами. В ряду элементов от углерода до фтора происходит усиление неметаллических свойств, и фтор уже выступает как типичный неметалл. Следующий за фтором элемент – натрий – резко отличается по свойствам от фтора, но проявляет большое сходство с литием. При переходе от натрия к хлору вновь наблюдается постепенное ослабление металлических и нарастание неметаллических свойств. Периодически повторяются не только химические свойства элементов, но и формулы их соединений. Например, литий образует с кислородом соединение состава Li_2O ; аналогичную формулу имеет соединение натрия с кислородом – Na_2O .

Д.И. Менделеев сформулировал открытый им закон так:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов.

Первый вариант Периодической системы элементов Менделеев опубликовал в 1869 г. Все элементы он разместил в порядке увеличения их атомных масс, однако с таким расчетом, чтобы подобные по свойствам элементы оказались друг над другом. Сходные элементы, вошедшие в один вертикальный ряд, Менделеев объединил в группы. Последовательность элементов, в пределах которой закономерно изменяются свойства элементов от типичного металла до типичного неметалла, была названа периодом.

При составлении периодической системы Менделеев, беря за основу атомные массы элементов, не оставлял без внимания и их химические свойства. Так, в некоторых случаях, в таблице нарушен принцип расположения элементов по возрастанию их атомных масс. Например, теллур, атомная масса которого больше атомной массы йода, стоит перед йодом. В противном случае йод находился бы в одной группе с серой, а не с хлором, с которым он проявляет большое сходство. Так же поступил ученый с парой элементов калий – аргон. Атомная масса калия меньше атомной массы аргона, однако, в таблице калий был помещен после аргона и оказался в одной группе с другими щелочными металлами.

При составлении Периодической системы Д.И. Менделееву пришлось преодолеть немало трудностей, связанных с тем, что одни элементы в то время еще не были открыты, свойства других были мало изучены, атомные массы третьих были определены неправильно. Ученый глубоко верил в правильность открытого им закона, был твердо убежден в том, что Периодический закон отражает объективную реальность. На основании Периодической системы он исправил

атомные массы ряда элементов, предсказал существование в природе нескольких еще не открытых элементов и даже описал свойства этих элементов и их соединений. Эти элементы были открыты в течение последующих пятнадцати лет: в 1875 г. П.Э. Лекок де Буабодран открыл элемент номер 31, назвав его галлием. В 1879 г. Л.Ф. Нильсон открыл элемент номер 21 и назвал его скандием. В 1886 г. К.А. Винклер открыл элемент 32, который был назван германием.

Менделеев предсказал физические и химические свойства этих трех элементов на основании свойств окружающих их в таблице элементов. Например, атомную массу и плотность элемента номер 21 он рассчитал как среднее арифметическое атомных масс и плотностей бора, иттрия, кальция и титана.

Современная формулировка Периодического закона:

Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.

Причина периодичности свойств элементов объясняется электронным строением атомов. Периодичность структуры электронных оболочек приводит к периодичности свойств элементов, а поэтому и свойств простых и сложных веществ.

Периодическую систему элементов графически можно изобразить в виде таблицы. Существует около 20 вариантов Периодической таблицы химических элементов, наиболее распространены клеточные варианты – короткопериодный (предложенный Д.И. Менделеевым) и длиннопериодный (рис. 11 и приложение).

Все элементы Периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом. Номера элементов называются порядковыми или атомными номерами и соответствуют заряду ядра атома.

В периодической системе по горизонтали имеется 7 периодов, из них 1, 2 и 3 называются малыми, а 4, 5, 6 и 7 – большими.

Период объединяет элементы, в атомах которых происходит последовательное заполнение электронами одинаковых электронных уровней.

Номер периода совпадает с **главным** квантовым числом внешнего электронного уровня. В первом периоде находится 2 элемента (H $1s^1$ и He $1s^2$), во втором и третьем – по 8 [от $2s^1$ до $2s^2 2p^6$ и от $3s^1$ до $3s^2 3p^6$], в четвертом и пятом периодах находится по 18 элементов [от ns^1 до $ns^2(n-1)d^{10}np^6$], в шестом – 32 [от $6s^1$ до $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$], в седьмом (незавершенном) – 24 элемента.

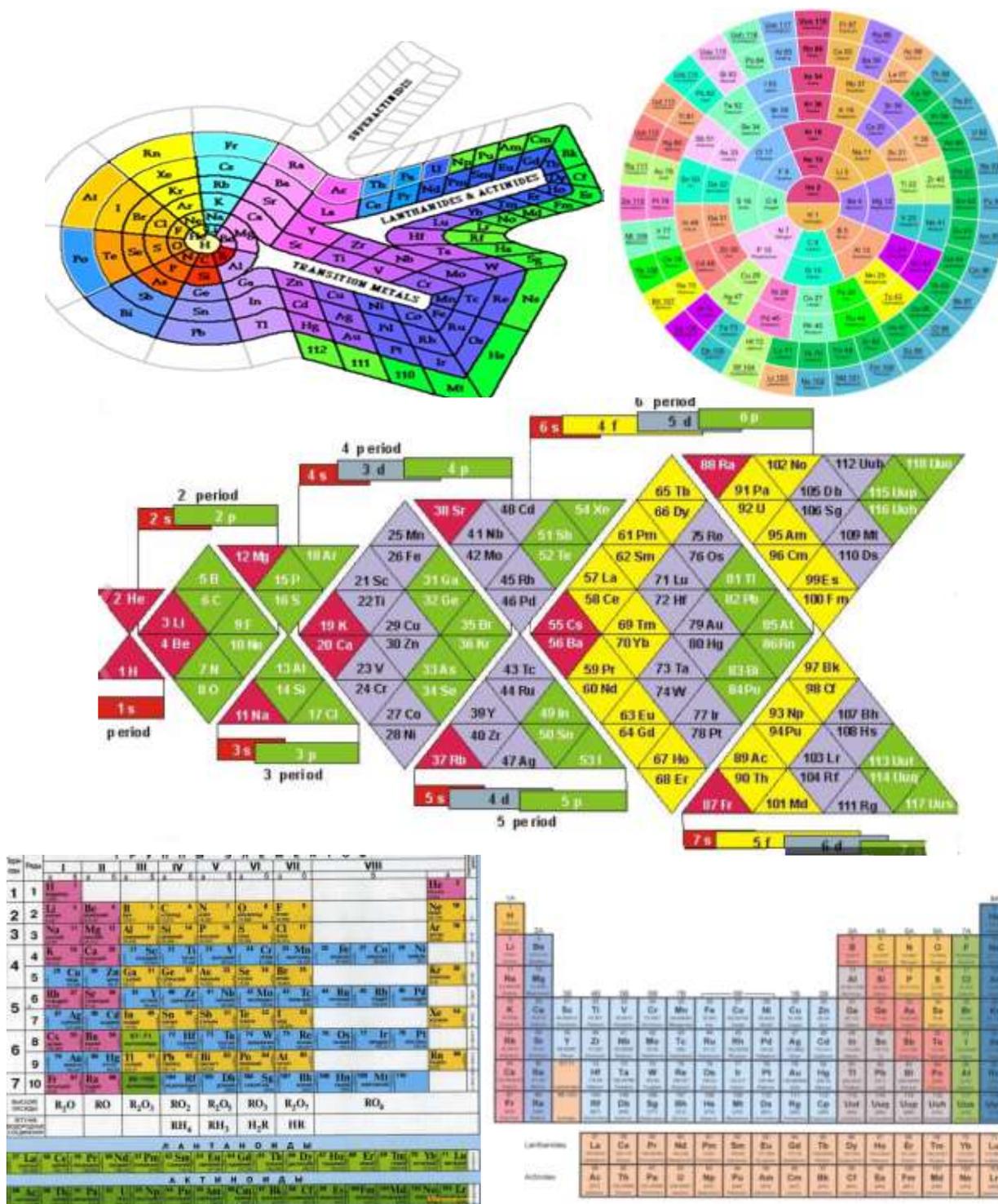
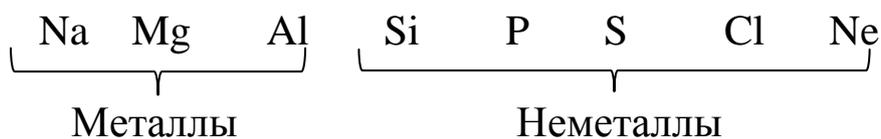


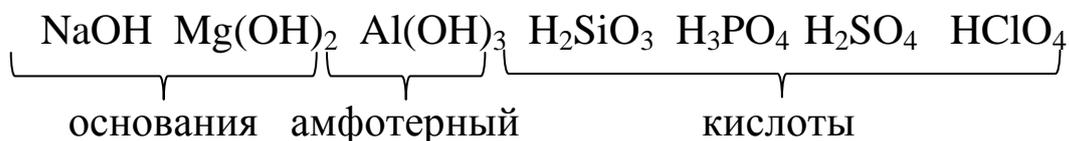
Рисунок 11 – Различные варианты Периодической таблицы элементов

Каждый период, за исключением первого и седьмого (незавершенного), начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом (ns^2np^6).

Элементы II и III периодов Д.И. Менделеев назвал типическими. Свойства их закономерно изменяются от типичного металла до благородного газа.



Закономерно изменяются в периодах и формы соединений элементов.



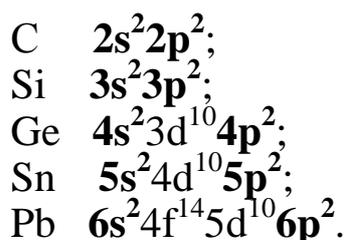
В системе 10 рядов. Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период – из двух рядов: четного (верхнего) и нечетного (нижнего).

В четных рядах больших периодов (четвертом, шестом, восьмом и десятом) находятся одни металлы, и свойства элементов в ряду слева направо изменяются слабо. В нечетных рядах больших периодов (пятого, седьмого и девятого) свойства элементов в ряду слева направо изменяются, как у типических элементов.

Горизонтальные ряды Периодической таблицы называются **группами**. Группы объединяют атомы элементов, имеющих одинаковое количество электронов на внешнем уровне.

В коротком варианте Периодической таблицы по вертикали расположены восемь групп. Группы разбиты на **подгруппы**.

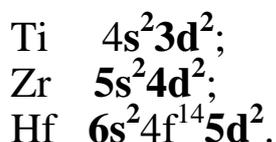
В главных (или А) подгруппах расположены s- и p-элементы. Например, IVA-подгруппа:



В побочных подгруппах (В) располагаются элементы, у которых идет заполнение электронами предвнешнего d-подуровня.

Для элементов побочных подгрупп номер группы равен общему числу электронов на (n-1)d и ns-подуровне.

Например, IVB-подгруппа:



В VIII группе в главной подгруппе располагаются инертные газы, а побочную подгруппу составляют триады d-элементов: триада железа (Fe, Co, Ni), триада рутения (Ru, Rh, Pd) и триада осмия (Os, Ir, Pt). Триады рутения и осмия называются платиновые металлы.

Количество электронов на $(n-1)d$ и ns - подуровнях для двух последних элементов триад больше номера группы.

В длинном варианте таблицы группы не делят на подгруппы, а d-элементы выносят отдельно (3–12 группа)

Особое положение в Периодической системе занимают элемент номер 57 – лантан и следующие за ним 14 f-элементов, объединенных под названием **лантаноиды** [от $6s^2 4f^1$ до $6s^2 4f^{14}$]. Эти элементы по химическим свойствам похожи на лантан и очень сходны между собой. Поэтому в периодической системе лантану и лантаноидам отведена одна клетка. Аналогичным образом в одну клетку VII периода помещены элемент номер 89 – актиний – и следующие за ним 14 элементов – так называемые **актиноиды** [от $7s^2 5f^1$ до $7s^2 5f^{14}$].

Свойства элементов главных подгрупп значительно отличаются от элементов побочных подгрупп. Особенно наглядно это различие в VII и VIII группах Периодической системы элементов. Например, главную подгруппу в VIII группе составляют благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а побочная подгруппа представлена триадами элементов: Fe, Co, Ni – в IV периоде, Ru, Rh, Pd – в V периоде, Os, Ir, Pt – в VI периоде. В отличие от благородных газов эти элементы имеют ярко выраженные металлические свойства.

Номер группы, как правило, показывает высшую валентность⁸ элемента. Ряд исключений существует для элементов подгруппы меди, VII и VIII групп. Так, медь, серебро и золото образуют соединения, в которых валентность этих элементов достигает 3. Элемент VII группы – фтор – имеет только валентность 1, а высшая валентность других элементов по кислороду равна 7. В VIII группе валентность 8 проявляют только осмий, рутений и ксенон.

Типы аналогии элементов

Зная закономерности изменений свойств, в зависимости от нахождения элемента в Периодической системе, и находя похожести – аналогии с типическими элементами, можно охарактеризовать свойства любого элемента и его соединения.

⁸Валентность – способность атомов химических элементов образовывать определенное число химических связей с атомами других элементов.

Аналогии свойств элементов связаны с похожестью строения их электронных оболочек.

Групповые аналоги – это элементы одной группы.

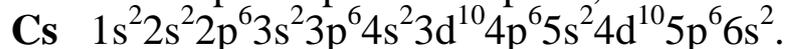
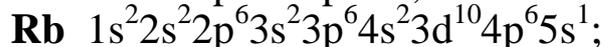
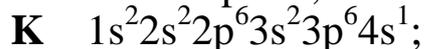
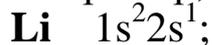
Одинаковое количество электронов на внешнем и незавершенном предвнешнем электронных уровнях приводит к одинаковой высшей степени окисления и близости свойств соединений элементов в этой степени окисления. Химические свойства элементов главных и побочных подгрупп и их соединений в степенях окисления ниже высшей значительно различаются.

Типовые аналоги – это элементы одной подгруппы. Их свойства близки в любой степени окисления, схожесть обусловлена одинаковой структурой последних электронных оболочек.

Например, в VII группе главную подгруппу составляют неметаллы F, Cl, Br, I, At, побочную – металлы Mn, Tc, Re.

Слоевые аналоги – элементы, которые являются типовыми аналогами, но не имеют внешних или предвнешних $1s$, $2p$.

Например,



Свойства слоевых аналогов во всех степенях окисления очень близки. Еще более близки свойства у шринк-аналогов (контракционных) из-за близости их радиусов, вследствие f-сжатия. К ним относятся пары Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W.

Горизонтальная аналогия присуща триадам Fe-Co-Ni, платиновым металлам, лантаноидам.

Химические свойства лантаноидов очень сходны. Например, все они являются реакционноспособными металлами, реагируют с водой с образованием гидроксида и водорода.

Из-за близости радиуса атома и электроотрицательности среди элементов 2 и 3 периода наблюдается *диагональная аналогия*.

Например, многие соединения лития, похожи на аналогичные соединения магния больше, чем на соединения натрия.

Диагональная аналогия наблюдается между парами



Контрольные вопросы

1. Периодический закон Д.И. Менделеева. Его современная формулировка.
2. Структура периодической системы элементов: группы, подгруппы, периоды, семейства элементов, виды периодичности свойств элементов.
3. В каких группах периодической системы все элементы являются металлами?
4. Какое общее свойство имеют элементы главной и побочной подгруппы одной группы?
5. Какие элементы являются полными электронными аналогами?
6. Какие элементы называются слоевыми аналогами?
7. Какие элементы называются типовыми аналогами?
8. Какие элементы называются групповыми аналогами?
9. Какие элементы называются диагональными аналогами?
10. Какие элементы называются горизонтальными аналогами?
11. Деление простых веществ на металлы и неметаллы, границы металл-неметалл.
12. Как меняется ионный характер бинарных соединений по периоду, по группе?
13. Как меняется сила кислородсодержащих кислот по группе?
14. Как меняется сила бескислородных кислот по группе?
15. Как меняется сила оснований по группе?
16. Как изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов элементов в высшей степени окисления по периоду?

1.3. Молекулы, кристаллы, химическая связь

Атомы объединяются в более сложные частицы посредством химической связи.

Молекулой называется наименьшая нейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекулы простых веществ состоят из атомов одного элемента, а сложных веществ – из атомов разных элементов.

Ион – заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком (анионы) или недостатком (катионы) электронов.

Свободный радикал – частица, обладающая ненасыщенными валентностями ($\text{CH}_3\cdot$ и $\text{NH}_2\cdot$)

В *кристаллах* составляющие их частицы (атомы, молекулы, ионы) периодически правильно повторяются в трех измерениях, образуя бесконечную структуру, называемую кристаллической решеткой. Кристалл можно представить как периодически повторяющиеся в пространстве одинаковые элементарные структурные единицы – *элементарные ячейки кристалла*, состоящие из одного (в простейшем случае) или нескольких атомов каждая.

Химическая связь есть результат взаимодействия двух или большего числа атомов, обуславливающего образование химически устойчивой многоатомной системы за счет возникновения между атомами сил притяжения.

Химическая связь образуется за счет электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

В зависимости от того, как происходит перераспределение электронной плотности при образовании химической связи, различают несколько ее типов:

- Предельный случай поляризации химической связи – полный переход электрона от одного атома к другому. При этом образуются два иона, между которыми возникает *ионная связь*. Для того чтобы

два атома смогли создать ионную связь, необходимо, чтобы их электроотрицательности очень сильно различались.

- Если электроотрицательности атомов равны (при образовании молекул из одинаковых атомов), связь называют **неполярной ковалентной**.

- Чаще всего встречается **полярная ковалентная** связь – она образуется между любыми атомами, имеющими разные значения электроотрицательности.

Химическая связь характеризуется некоторыми параметрами: длиной, углом, энергией.

Длина химической связи. При образовании химической связи всегда происходит сближение атомов. Расстояние между ними меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов:

$$r(A-B) < r(A) + r(B).$$

*Межъядерное расстояние между химически связанными атомами называется **длиной химической связи**.*

Расстояние между атомами существенно уменьшается при образовании кратных связей. Чем выше кратность связи, тем короче межатомное расстояние (табл. 11).

Таблица 11 – Длины некоторых простых и кратных связей

Связь	Длина (пм)	Связь	Длина (пм)
C–C	154	C–O	143
C=C	133	C=O	123
C≡C	131	C≡O	113

Валентные углы. Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами – углами между воображаемыми линиями, соединяющими связываемые атомы. Совокупность длин связей и валентных углов в химической частице определяет ее пространственное строение. Для определения валентных углов используют экспериментальные методы изучения структуры химических соединений. Оценить значения валентных углов можно теоретически, исходя из электронного строения химической частицы.

Энергия связи. Химическое соединение образуется из отдельных атомов только в том случае, если это энергетически выгодно. Если

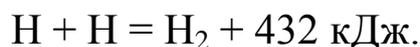
силы притяжения преобладают над силами отталкивания, потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается, в противном случае – повышается. На некотором расстоянии (равном длине связи) эта энергия минимальна (рис. 12).

При образовании химической связи энергия выделяется, при ее разрыве – поглощается. Энергия E_0 , необходимая для того, чтобы разединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они не взаимодействуют, называется энергией связи. Для двухатомных молекул энергия связи определяется как энергия диссоциации молекулы на атомы. Она может быть измерена экспериментально.



Рисунок 12 – Изменение энергии при образовании молекулы H_2 из атомов

В молекуле водорода энергия связи численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы H_2 из атомов H :

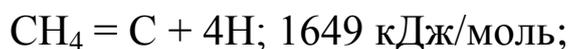


Эту же энергию нужно затратить, чтобы разорвать связь $H-H$:



Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения.

В молекулах состава AB_n последовательный отрыв атомов B сопровождается определенными (не всегда одинаковыми) затратами энергии. Например, значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана существенно различаются. Энергия связи $A-B$ определяется как средняя величина затраченной энергии на всех стадиях:



$$E(\text{C-H}) = 1649 / 4 = 412 \text{ кДж/моль}.$$

Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль (например, 942 кДж/моль для N_2), слабой – если ее энергия меньше 100 кДж/моль (например, 69 кДж/моль для NO_2). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие. Прочность связи обычно уменьшается с увеличением ее длины.

Одинарная связь всегда слабее, чем кратные связи – двойная и тройная – между теми же атомами. В таблице 12 приведены значения энергии связи в некоторых молекулах.

Таблица 12 – Энергии некоторых простых и кратных связей

Связь	Энергия (кДж/моль)	Связь	Энергия (кДж/моль)
HF	565	C-C	343
HCl	431	C=C	615
HBr	364	C≡C	812
HI	217	C=O	711
C-O	351	C≡O	1096

Ионная связь

При образовании химической связи между атомами, сильно различающимися по энергии ионизации и электроотрицательности, может произойти существенное перераспределение электронной плотности. В случае полной передачи электронов образуются заряженные частицы – ионы.

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион – катион. Так образуются катионы водорода H^+ , лития Li^+ , бария Ba^{2+} . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы – анионы, например, фторид-ион F^- , хлорид-ионы Cl^- .

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь, и образуются химические соединения (рис.13). Такая химическая связь называется ионной:

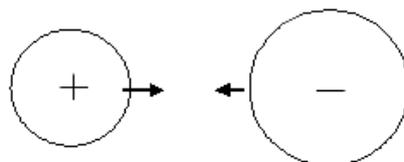


Рисунок 13 – Схема образования ионной связи

Ионная связь – это химическая связь, образованная за счет электростатического притяжения между катионами и анионами.

Образование ионной связи возможно между атомами активных металлов (элементы IA и IIA групп) и активных неметаллов.

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому. Электроны двух атомов частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80 % ионная, а на 20 % – ковалентная. Поэтому правильнее говорить о *степени ионности* (полярности) ковалентной химической связи. При разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50 % ионной. При большей разности соединение можно считать ионным.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, ионная связь **ненаправленна**. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является **ненасыщенной**. Число взаимодействий между ионами в твердом состоянии ограничивается лишь размерами ионов. Поэтому ионные соединения в твердом состоянии не имеют молекулярной структуры. Они образуют ионные кристаллы.

В кристаллах ионы стремятся расположиться таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания – минимальными. Структура ионного соединения, обусловленная максимальным притяжением между разноименными ио-

нами и минимальным отталкиванием одноименных ионов, во многом определяется соотношением ионных радиусов катионов и анионов (табл. 13).

Энергия связи для ионного соединения – это энергия, которая выделяется при его образовании из бесконечно удаленных друг от друга газообразных противоионов.

Таблица 13 – Зависимость структуры ионного кристалла от величины ионных радиусов

Отношение $r_+:r_-$	Координационное число катиона	Окружение	Пример
0,225–0,414	4	Тетраэдрическое	ZnS
0,414–0,732	6	Октаэдрическое	NaCl
0,732–1,000	8	Кубическое	CsCl

При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется **законом Кулона**:

$$E_{(\text{прит.})} = q^+ q^- / (4\pi r \epsilon),$$

где q^+ и q^- – заряды взаимодействующих ионов; r – расстояние между ними; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Так как один из зарядов отрицателен, то значение энергии также будет отрицательным.

Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения должна стать бесконечно большой. Однако этого не происходит, так как ионы не являются точечными зарядами. При сближении ионов между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. Энергия отталкивания ионов описывается уравнением Борна:

$$E_{(\text{отт.})} = B / r^n,$$

где B – некоторая константа; n может принимать значения от 5 до 12 (зависит от размера ионов). Общая энергия определяется суммой энергий притяжения и отталкивания:

$$E = E_{(\text{прит.})} + E_{(\text{отт.})}.$$

В кристаллической решетке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Это число определяется типом кристаллической решетки. Для учета всех взаимодействий в выражение для энергии ионной кристаллической решетки вводят константу Маделунга (A):

$$E_{(\text{прит.})} = Aq^+q^- / (4\pi r\epsilon).$$

Значение константы Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от радиуса и заряда ионов.

Поляризация ионов

Разноименно заряженные ионы оказывают друг на друга воздействие. Электростатическое воздействие на частицу вызывает в ней смещение электронного облака относительно ядра – *поляризацию*. Величина этого смещения пропорциональна поляризуемости частицы. Поляризация ионов сочетает их поляризуемость и поляризующее действие.

И поляризуемость, и поляризующее действие ионов зависит от электронной структуры, заряда и размера иона. Поляризуемость иона обусловлена преимущественно деформацией внешней электронной оболочки. Она усиливается с ростом числа внешних электронов. Максимальная поляризуемость у ионов, имеющих 18-электронные внешние оболочки. Для ионов элементов с одинаковым числом внешних электронов поляризуемость ионов растет с увеличением порядкового номера. Это связано с удалением внешних электронов от ядра и увеличением экранирования ядра внутренними электронами.

Если элемент образует несколько разных ионов, то поляризуемость иона уменьшается с ростом его заряда.

В ряду ионов, имеющих одинаковую электронную конфигурацию, поляризуемость растет с уменьшением заряда (например, в ряду $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ne}^0 - \text{F}^- - \text{O}^{2-}$).

Поляризующее действие, напротив, тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются, и наоборот.

Поскольку для анионов характерны большие размеры и малый заряд, а их электронная структура, как правило, отвечает структуре

благородного газа, они обладают сильной поляризуемостью и слабым поляризующим действием.

Поэтому обычно рассматривают лишь поляризацию аниона катионом. Если электронная оболочка катиона легко деформируется, то возникающий в нем диполь усиливает его поляризующее действие на анион, а анион начинает оказывать дополнительное действие на катион. Этот эффект для одновременно поляризующихся катионов и анионов приводит к появлению дополнительного поляризационного эффекта. Он особенно силен для катионов с 18-электронной внешней оболочкой.

Деформация электронной оболочки в результате поляризации приводит к уменьшению межъядерного расстояния, превращая ионную связь в полярную ковалентную. Чем выше поляризуемость электронной оболочки аниона, тем больше вклад ковалентной составляющей. Наоборот, чем ниже поляризация аниона, тем ближе соединение к ионному типу.

Представления о поляризации ионов помогают объяснить различия в свойствах многих одноподобных веществ. Например, сравнение хлоридов натрия и калия с хлоридом серебра показывает, что при близких ионных радиусах поляризуемость катиона Ag^+ , имеющего 18-электронную внешнюю оболочку, выше, что приводит к увеличению прочности связи металл-хлор и меньшей растворимости хлорида серебра в воде.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, что приводит к понижению температур плавления веществ. По этой причине температура плавления TlF (327°C) существенно ниже, чем RbF (798°C). Температура разложения веществ также понижается с усилением взаимной поляризации ионов. Поэтому йодиды обычно разлагаются при более низких температурах, чем остальные галогениды, а соединения лития – термически менее устойчивы, чем соединения других щелочных элементов.

Деформируемость электронных оболочек сказывается и на оптических свойствах веществ. Чем более поляризована частица, тем ниже энергия электронных переходов. Если поляризация мала, возбуждение электронов требует более высокой энергии, что отвечает ультрафиолетовой части спектра. Такие вещества обычно бесцветны. В случае сильной поляризации ионов возбуждение электронов происходит при поглощении электромагнитного излучения видимой области спектра. Поэтому некоторые вещества, образованные бесцветными ионами, окрашены.

Ковалентная связь

В большинстве случаев при образовании связи происходит обобществление электронов связываемых атомов. Такой тип химической связи называют ковалентной связью. Связывающие электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счет притяжения ядер атомов к этим электронам образуется химическая связь. *Ковалентная связь – это химическая связь, возникающая за счет увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.*

Первая теория ковалентной связи принадлежит американскому физико-химику Гилберту Ньютону Льюису. В 1916 г. он предположил, что связи между двумя атомами осуществляется парой электронов, при этом вокруг каждого атома обычно формируется восьми-электронная оболочка (правило октета).

Одно из существенных свойств ковалентной связи – ее **насыщаемость**. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома (и, следовательно, ограниченное число химических связей). Другое важное свойство ковалентной связи – ее **направленность** в пространстве.

Для описания ковалентной связи используют преимущественно два метода: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счет притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближенную волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрывании орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрывания их атомных орбиталей (рис. 14).

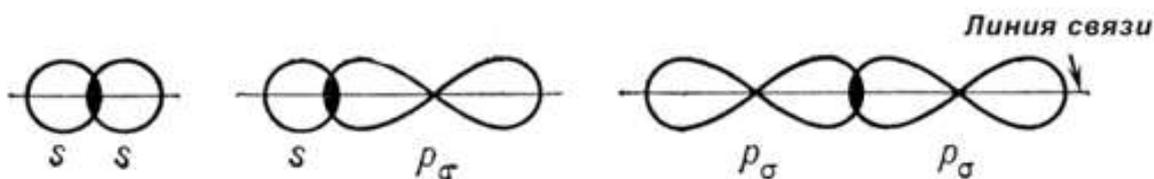


Рисунок 14 – Перекрывание атомных орбиталей различного типа с образованием σ -связей

Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси. Перекрывание атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию **σ -связей**. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна σ -связь. Все σ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ -связей создаст структуру химической частицы.

При дополнительном перекрывании атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются **π -связи**. С появлением π -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг σ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву π -связи. Помимо σ - и π -связей, возможно образование еще одного вида связи – δ -связи. Обычно такая связь образуется после образования атомами σ - и π -связей при наличии у атомов d - и f -орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах (рис. 15).

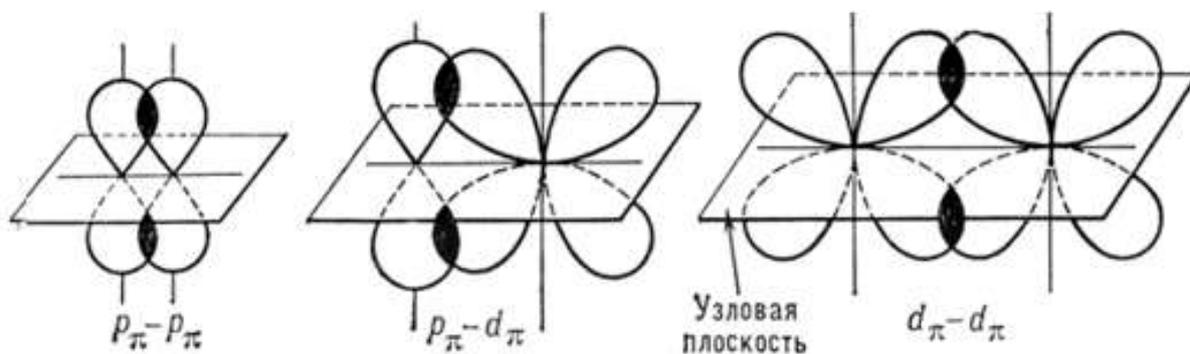


Рисунок 15 – Перекрывание атомных орбиталей различного типа с образованием π -связей

В результате перекрывания электронных облаков между атомами возникают кратные связи – одинарная (σ), двойная ($\sigma + \pi$), тройная ($\sigma + \pi + \pi$).

Ковалентная связь может быть образована по **обменному** или **донорно-акцепторному** механизму.

Обменный механизм. Атомные орбитали двух соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном, перекрываются с образованием общей электронной пары. То есть, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими.

Например, при образовании молекулы водорода из атомов водорода каждый атом на $1s$ -орбитали содержит по одному электрону, которые образуют σ -связь при перекрывании этих орбиталей (рис. 16).

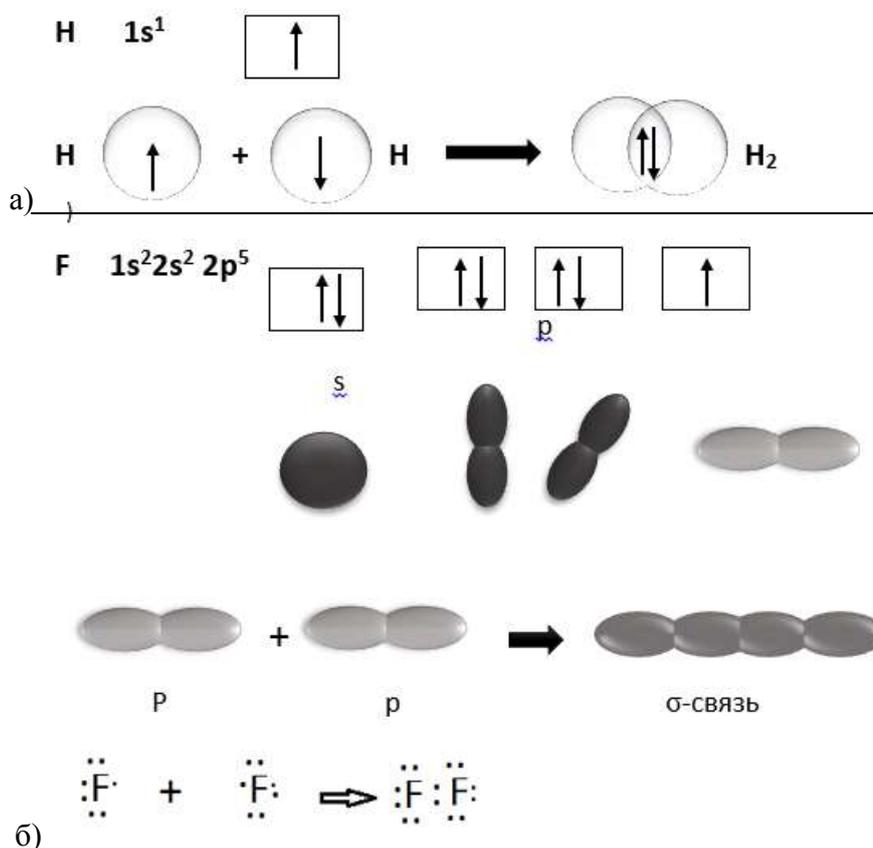


Рисунок 16 – Схема образования молекулы: а – водорода; б – фтора

При перекрывании более чем одной пары орбиталей и образовании нескольких общих электронных пар образуются кратные химические связи. Например, в молекуле кислорода, порядок (кратность) связи равна двум (рис. 17).

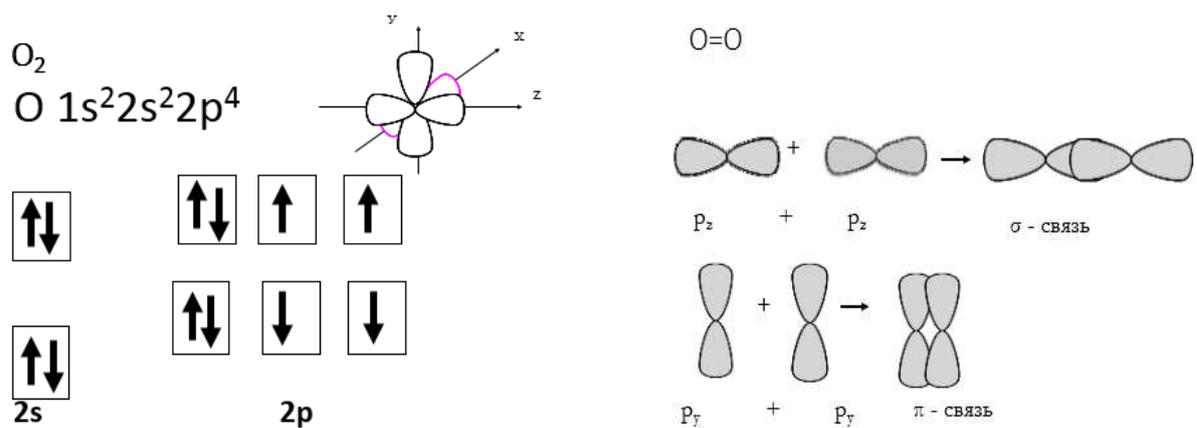


Рисунок 17 – Образование двойной химической связи в молекуле кислорода

В молекуле азота связь тройная (рис. 18).

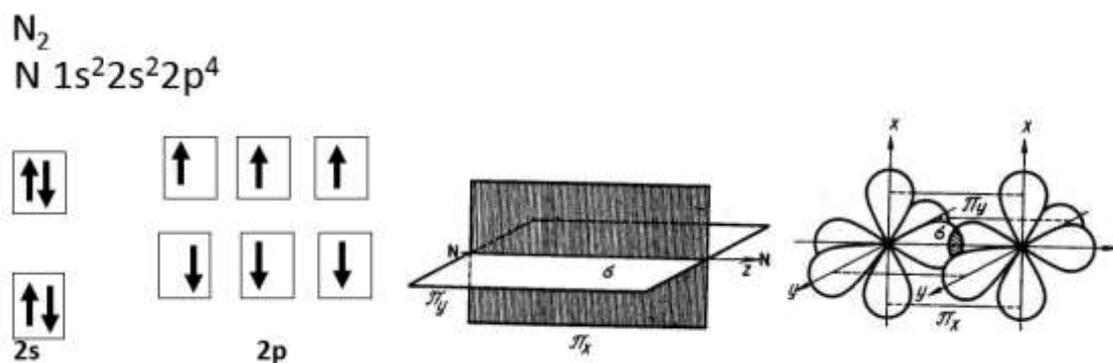
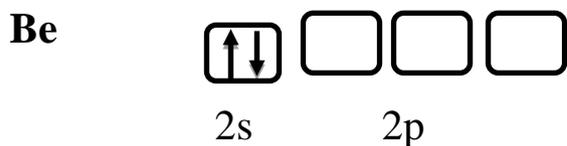


Рисунок 18 – Образование тройной химической связи в молекуле азота

Образование химической связи в гетероатомных молекулах часто можно объяснить, используя понятие «гибридизация атомных орбиталей».

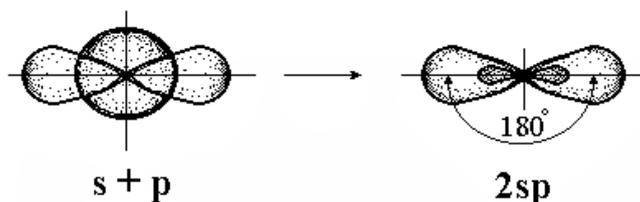
Рассмотрим строение молекулы гидроксида бериллия BeH_2 .
 Электронная формула атома бериллия – $Be\ 1s^2 2s^2$.



Химическая связь с двумя атомами водорода образуется, если на двух орбиталях бериллия находится по одному электрону, такое состояние атома называется «возбужденное».



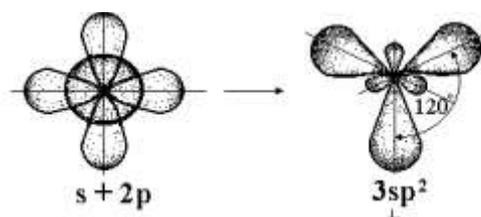
При смешивании одной s- и одной p-орбиталей образуются две равноценные sp-гибридные орбитали, расположенные линейно под углом 180° и направленные в разные стороны от ядра центрального атома.



Другой тип гибридизации наблюдается в молекуле трифторида бора BF_3 . Электронная формула атома бора – $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$.

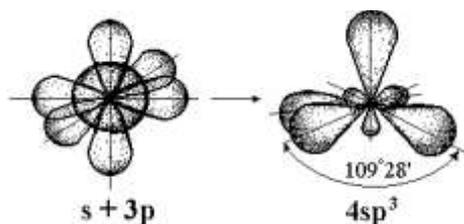


Три атомные орбитали бора (B^*), на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трех атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). При смешивании одной s- и двух p-орбиталей образуются три sp^2 -гибридные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и под углом 120° .



При смешивании одной s- и трех p-орбиталей, образуя четыре равноценные по форме и энергии sp^3 -гибридные орбитали. Оси sp^3 -гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Тетраэдрическое строение у молекулы метана – CH_4

Электронная формула атома углерода – $\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$.



В молекуле аммиака (NH_3) три sp^3 -гибридных орбитали азота содержат по одному электрону и перекрываются с орбиталями трех атомов водорода, образуя три σ -связи, а четвертая sp^3 -гибридная орбиталь занята *несвязывающей* парой электронов (принадлежащей только атому азота) (рис. 19). Угол связи меньше, чем в тетраэдре, и равен 107° .

В молекуле воды (H_2O) две sp^3 -гибридных орбитали кислорода образуют две σ -связи с водородом, а две sp^3 -гибридных орбитали заняты *несвязывающей* парой электронов (рис. 20). Угол связи равен $104^\circ 5'$.

Геометрию молекулы или иона определяет тип гибридизации (табл. 14) и наличие несвязывающих электронных пар.

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга.

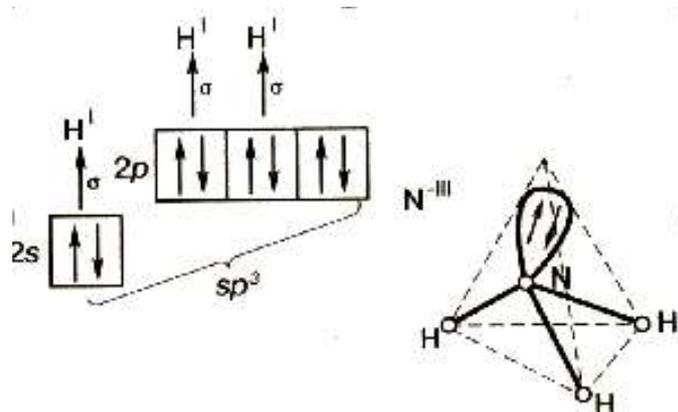


Рисунок 19 – Строение молекулы аммиака

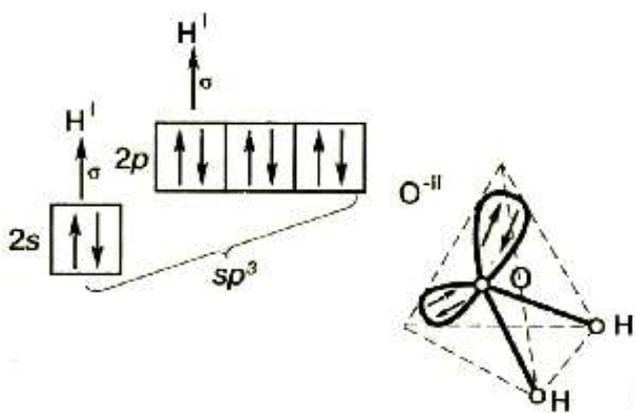
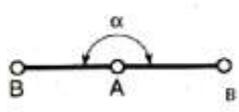
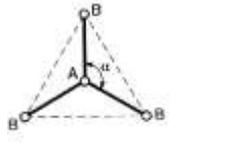
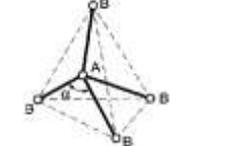
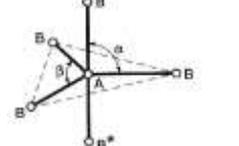
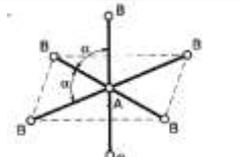


Рисунок 20 – Строение молекулы воды

Наличие π -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга.

Таблица 14 – Тип гибридизации и геометрия молекулы

Тип гибридизации	Геометрическая форма		Угол связи	Примеры
sp	Линейная		180°	$BeCl_2$
sp^2	Треугольная		120°	BCl_3
sp^3	Тетраэдрическая		$109,5^\circ$	CH_4
sp^3d	Тригонально-бипирамидальная		90° ; 120°	PCl_5
sp^3d^2	Октаэдрическая		90°	SF_6

Образование ковалентной химической связи по **донорно-акцепторному механизму** рассмотрим на примере образования иона аммония NH_4^+ при взаимодействии аммиака NH_3 с катионом водорода H^+ . При донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи связь также образуется с помощью электронных пар. Однако в этом случае один атом – донор (атом азота) предоставляет свою электронную пару, а другой атом – акцептор (ион водорода) участвует в образовании связи своей свободной орбиталью.

В молекуле NH_3 три электронные пары образуют три связи N–H, четвертая, принадлежащая атому азота электронная пара, является неподеленной. Эта электронная пара может дать связь с ионом водорода, который имеет свободную орбиталь (рис. 21). В результате получается ион аммония NH_4^+ , в котором все четыре ковалентных связи N–H равноценны. В ионе аммония невозможно выделить связь, образованную по донорно-акцепторному механизму

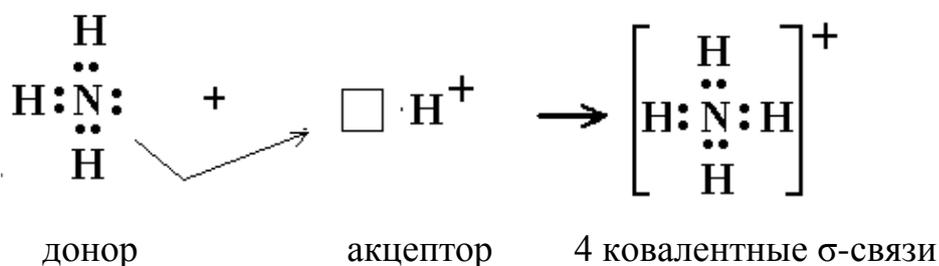


Рисунок 21 – Возникновение ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму

Метод валентных связей часто не может объяснить строение молекулы, не учитывая делокализацию связи, то есть предположение, что химическая связь образуется между более чем двумя атомами. Для примера приведем строение молекулы азотной кислоты (рис. 22).

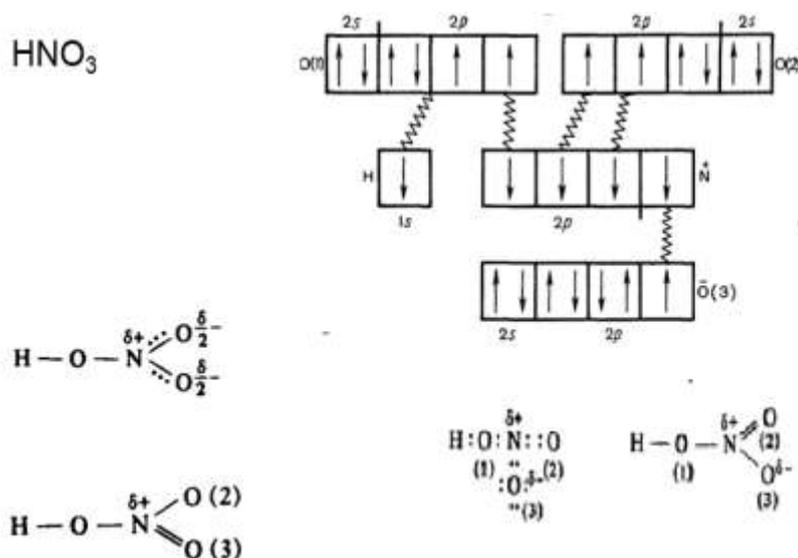


Рисунок 22 – Строение молекулы азотной кислоты с позиции МВС

Метод молекулярных орбиталей (ММО)

Основные положения:

1. Каждый электрон находится в поле всех ядер. Связь делокализована.
2. Связь не обязательно образована парой электронов.
3. При комбинации атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные орбитали (МО).
4. Количество равно сумме атомных орбиталей

5. Электроны на молекулярных орбиталях размещаются по тем же принципам, что и на атомных орбиталях (согласно принципам минимума энергии, Паули, Хунда)

6. Молекулярные орбитали бывают связывающие, разрыхляющие и несвязывающие.

В общем случае, волновые функции, отвечающие молекулярным орбиталям в двухатомной молекуле, представляют как сумму и разность волновых функций атомных орбиталей, умноженных на некоторые постоянные коэффициенты, учитывающие долю атомных орбиталей каждого атома в образовании молекулярных орбиталей (они зависят от электроотрицательности атомов). Так для молекулы АВ:

$$\psi(AB) = c_1\psi(A) \pm c_2\psi(B).$$

Так, при образовании молекулы водорода H_2 из двух s -орбиталей атомов водорода формируются две молекулярные орбитали (рис. 23). Одна из них связывающая (ее обозначают $\sigma_{св}$), другая – разрыхляющая (σ^*).

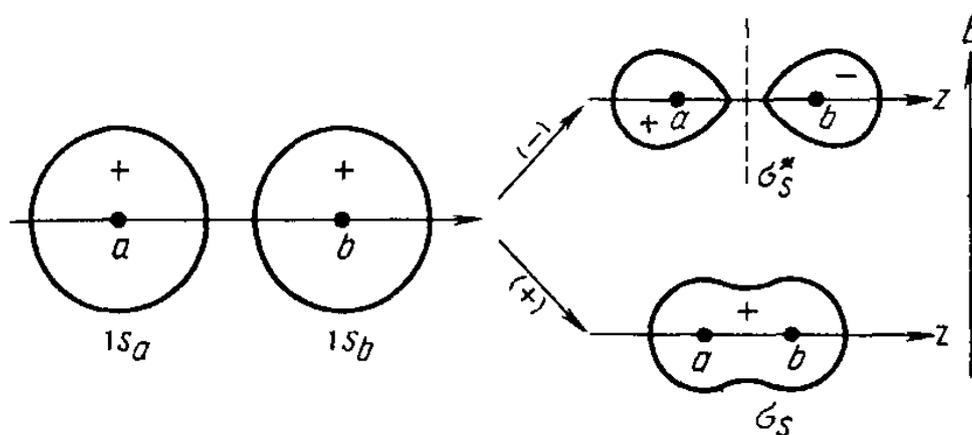


Рисунок 23 – Схема образования МО из $1s$ -АО

Энергии связывающих орбиталей ниже, чем энергии атомных орбиталей, использованных для их образования. Электроны, заселяющие связывающие молекулярные орбитали, находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. Энергии разрыхляющих орбиталей выше, чем энергии исходных атомных орбиталей. Заселение разрыхляющих молекулярных орбиталей электронами способствует ослаблению связи: уменьшению ее энергии и увеличению расстояния между атомами в молекуле. Электроны молеку-

лы водорода, ставшие общими для обоих связываемых атомов, занимают связывающую орбиталь (рис. 24).

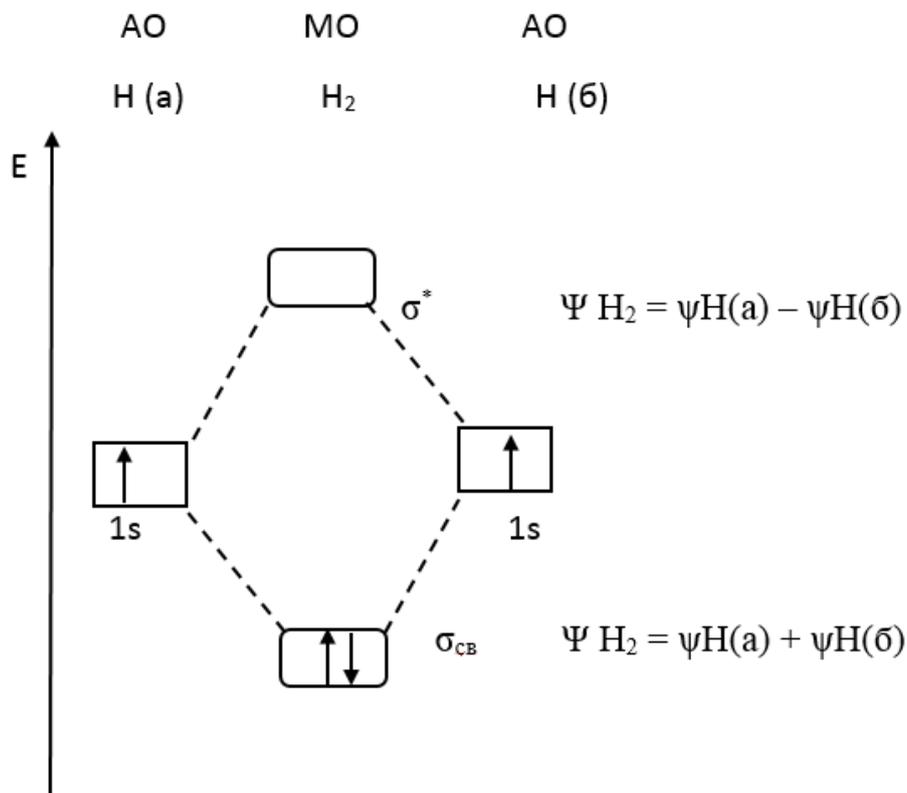


Рисунок 24 – Энергетическая диаграмма молекулы водорода

Из распределения электронов по молекулярным орбиталям можно рассчитать порядок связи (ω). Из числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях – N_1 , вычитают число электронов, находящихся на разрыхляющих орбиталях – N_2 , и результат делят на $2n$ (в расчете на n связей):

$$\omega = \frac{[N_1 - N_2]}{2n}$$

Из диаграммы видно, что порядок связи в молекуле водорода равен 1. Электронную формулу молекулы водорода можно записать так – $H_2 (\sigma_{св})^2$, то есть на $\sigma_{св}$ МО находятся 2 электрона.

В отличие от МВС метод молекулярных орбиталей позволяет объяснить образование связи с порядком меньше 1. Так для ионов H_2^+ и H_2^- порядок связи равен 0,5 (рис. 25).

ММО объясняет, почему не возможно образование двухатомной молекулы гелия He_2 (рис. 26). Электронная формула такой молекулы $\text{He}_2(\sigma_{\text{CB}})^2(\sigma^*)^2$. Порядок связи $(2-2)/2 = 0$, то есть, связи нет. Однако возможно образование иона $\text{He}_2^+(\sigma_{\text{CB}})^2(\sigma^*)^1$. Порядок связи $(2-1)/2 = 0,5$. Частица не устойчивая, но существует.

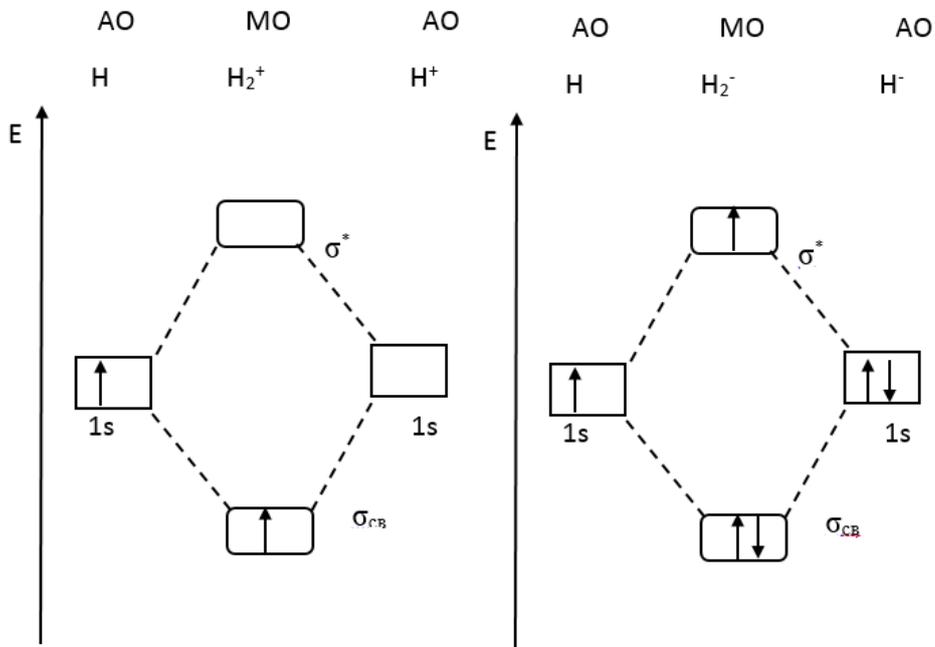


Рисунок 25 – Энергетическая диаграмма H_2^+ и H_2^-

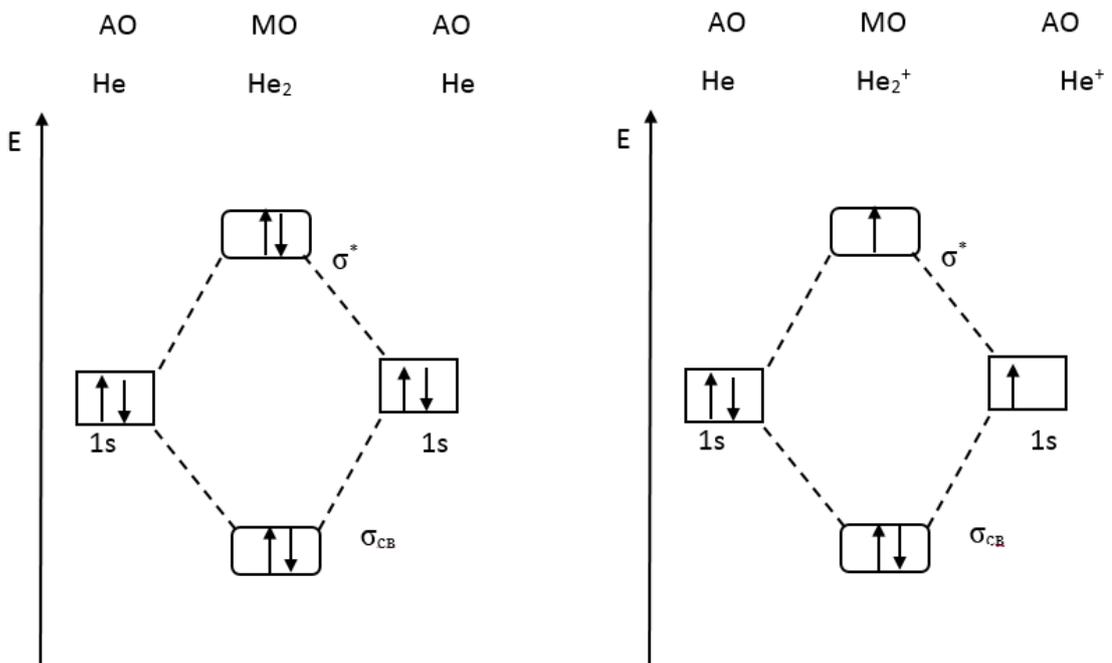
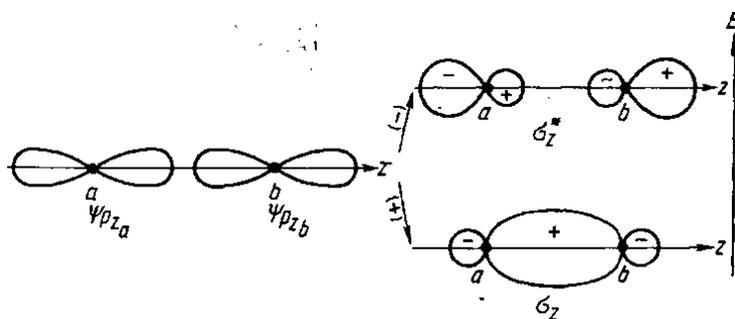
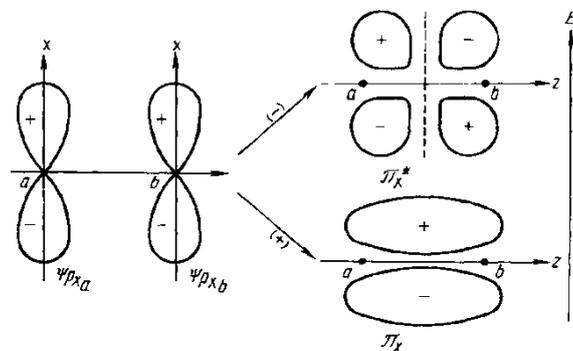


Рисунок 26 – Энергетическая диаграмма молекулы He_2 и иона He_2^+

Комбинация p -орбиталей приводит к двум типам молекулярных орбиталей. Из двух p -орбиталей взаимодействующих атомов, направленных вдоль линии связи, образуются связывающая $\sigma_{св}$ и разрыхляющая σ^* орбитали.



Комбинации p -орбиталей, перпендикулярных линии связи дают две связывающих $\pi_{св}$ и две разрыхляющих π^* орбитали.



Заполнение электронами МО в молекулах p -элементов происходит в том порядке, который указан на рисунке 27.

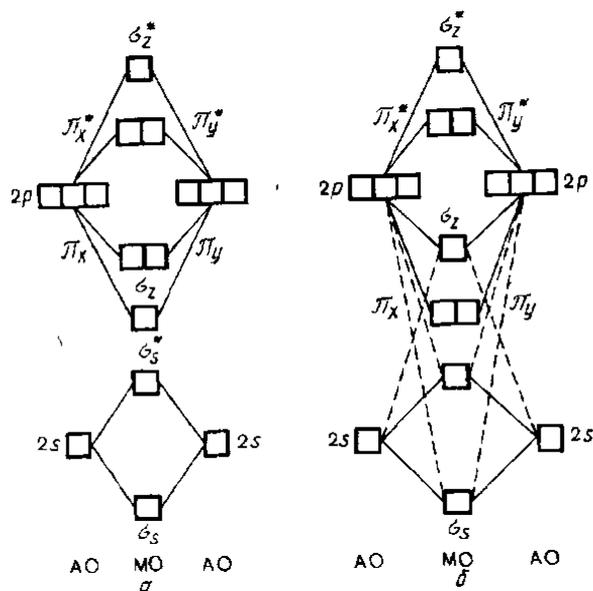


Рисунок 27 – Энергетическая диаграмма гомонуклеарных молекул p -элементов 2 периода: а – O_2, F_2 ; б – B_2, C_2, N_2

Напишем электронную формулу молекулы кислорода O_2 . В атоме кислорода 8 электронов, электронная формула – $1s^2 2s^2 2p^4$, валентный уровень $2s^2 2p^4$ – 6 электронов, у двух атомов кислорода 12 электронов на МО.

Электронная формула O_2 $(\sigma_{св})^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4(\pi^*)^2$ (рис. 28). Порядок связи $(8 - 4) / 2 = 2$.

В молекуле азота N_2 10 электронов на МО. Электронная формула $(\sigma_{св})^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_{св})^2(\pi_{св})^4$. Порядок связи $(8 - 2) / 2 = 3$.

Химические частицы, содержащие неспаренные электроны, обладают парамагнитными свойствами (в отличие от диамагнитных свойств химических частиц, все электроны в которых спарены). Парамагнетиками являются все вещества, состоящие из химических частиц с нечетным числом электроном, например, NO. Метод молекулярных орбиталей позволяет выявить парамагнетики среди веществ, состоящих из химических частиц с четным числом электронов, например, O_2 , в молекуле которого два неспаренных электрона находятся на двух разрыхляющих π^* -орбиталях.

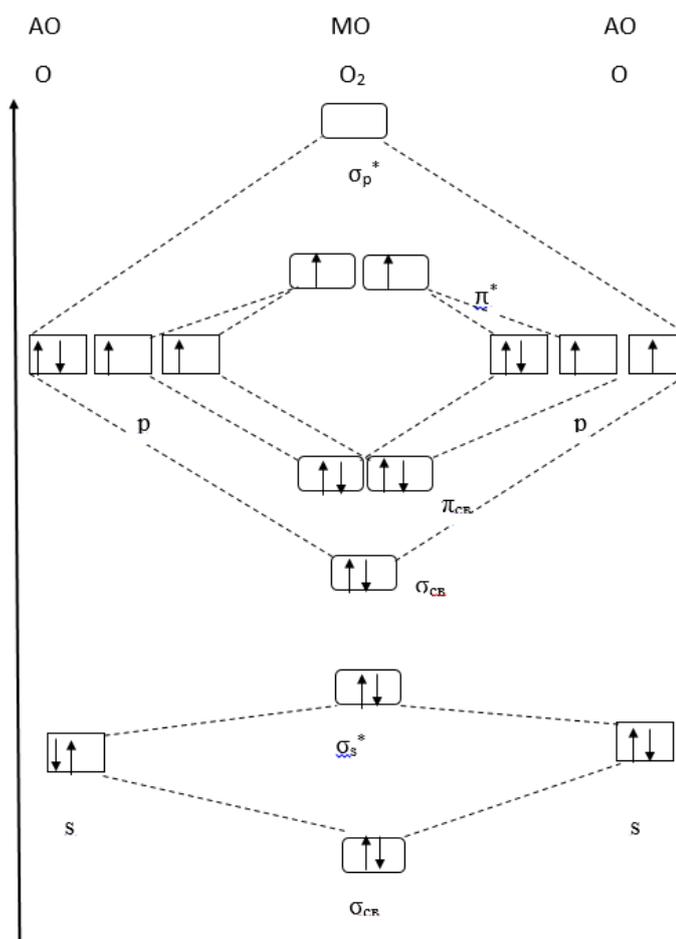
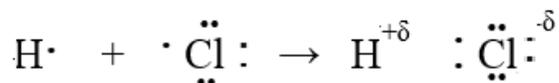


Рисунок 28 – Энергетическая диаграмма молекулы O_2

Полярность ковалентной связи

Если химическая связь образуется между атомами с разной электроотрицательностью, то общая электронная пара смещается к наиболее электроотрицательному элементу. Например, в молекуле хлороводорода общая электронная пара смещена к атому хлора:



Количественной оценкой полярности связи могут служить эффективные заряды атомов. Эффективный заряд атома характеризует разность между числом электронов, принадлежащих данному атому в химическом соединении, и числом электронов свободного атома. Атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее. Поэтому электроны оказываются ближе к нему, и он получает некоторый отрицательный заряд ($-\delta$), который называют и эффективным, а у его партнера появляется такой же положительный заряд ($+\delta$). Если электроны, образующие связь между атомами, принадлежат им в равной степени, эффективные заряды равны нулю. В ионных соединениях эффективные заряды должны совпадать с зарядами ионов. А для всех других частиц они имеют промежуточные значения.

Лучший метод оценки зарядов атомов в молекуле – решение волнового уравнения. Однако это возможно лишь при наличии малого числа атомов. Качественно распределение заряда можно оценить по шкале электроотрицательности. Используют также различные экспериментальные методы.

Для двухатомных молекул охарактеризовать полярность связи и определить эффективные заряды атомов можно на основе измерения дипольного момента:

$$\mu = qr,$$

где q – заряд полюса диполя, равный для двухатомной молекулы эффективному заряду, r – межъядерное расстояние.

Дипольный момент связи является векторной величиной. Он направлен от положительно заряженной части молекулы к ее отрицательной части. На основании измерения дипольного момента было установлено, что в молекуле хлороводорода HCl на атоме водорода имеется положительный заряд $+0,2$ доли заряда электрона, а на атоме хлора отрицательный заряд $-0,2$. Значит, связь H–Cl на 20 % имеет ионный характер.

При описании химической связи с позиции метода молекулярных орбиталей для полярной связи атомные орбитали атома большей электроотрицательности на энергетической диаграмме всегда располагаются ниже.

Например, при образовании молекулы фтороводорода невозможна комбинация $1s$ -АО атома водорода и $1s$ -АО или $2s$ -АО атома фтора, так как они сильно различаются по энергии. Ближе всего по энергии $1s$ -АО атома водорода и $2p$ -АО атома фтора. Комбинация этих орбиталей вызывает появление двух молекулярных орбиталей: связывающая $\sigma_{св}$ и разрыхляющая σ^* . Оставшиеся $2p$ -орбитали атома фтора не могут комбинироваться с $1s$ -АО атома водорода, так как они имеют разную симметрию относительно межъядерной оси. Они образуют несвязывающие π^0 -МО, имеющие такую же энергию, что и исходные $2p$ -орбитали атома фтора (рис. 29).

Не участвующие в ЛКАО s -орбитали атома фтора образуют несвязывающие σ^0 -МО. Заселение электронами несвязывающих орбиталей не способствуют и не препятствуют образованию связи в молекуле. При расчете порядка связи их вклад не учитывается.

Для молекул, образованных более чем двумя атомами, полярность молекулы зависит не только от полярности химических связей, но и от геометрии молекулы и наличия неподеленных электронных пар. Например, для молекулы CO_2 дипольный момент равен нулю, молекула неполярная $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

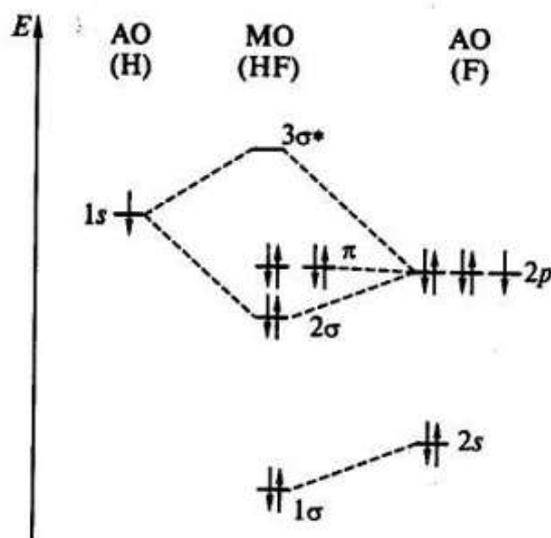


Рисунок 29 – Энергетическая диаграмма образования МО молекулы HF

Металлическая связь

Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что сравнительно слабо удерживают свои внешние электроны. Поэтому в кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы. «Обобществленные» электроны передвигаются в пространстве между катионами и удерживают их вместе. Металл можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в «электронный газ», который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов (рис. 30). Межатомные расстояния в металлах больше, чем в их соединениях с ковалентной связью. Такая связь существует не только в твердых кристаллах металлов, но и в расплавах и в аморфном состоянии. Она называется металлической.

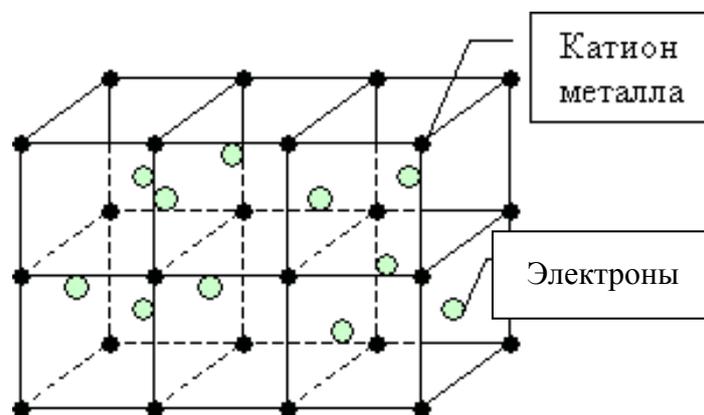


Рисунок 30 – Схема строения металлического кристалла

Металлическая связь – это связь, в которой электроны каждого отдельного атома принадлежат всем атомам, находящимся в контакте. В результате перекрывания валентных орбиталей атомов возникают энергетические уровни, общее число которых равно числу взаимодействующих атомов. В кристалле, содержащем один моль атомов, количество энергетических уровней равно числу Авогадро, а разность энергий двух соседних уровней имеет порядок 10^{-23} В. Поэтому образуется практически непрерывная энергетическая зона, в пределах которой переход электрона на ближайший более высокий уровень происходит очень легко.

Представление об энергетической электронной зоне является основополагающим принципом теории твердого тела. По аналогии с изолированным атомом, в котором имеются разрешенные и запре-

щенные энергетические уровни электронов, в кристаллах также существуют разрешенные и запрещенные зоны для электронов. В процессе образования кристалла по мере сближения атомов сначала происходит превращение внешних орбиталей в энергетические зоны, а при дальнейшем сближении атомов начинается перекрывание энергетических зон. Наличие в энергетической зоне металлов очень близких по энергии дозволённых подуровней даёт возможность электронам перемещаться в кристалле довольно легко, что обеспечивает высокие электропроводность и теплопроводность металлов.

В отличие от металлов у кремния, например, при образовании кристалла происходит гибридизация атомных орбиталей типа sp^3 , что приводит к образованию единой валентной зоны, все 3s- и 3p-электроны которой вовлечены в образование химических связей. Вакантная зона – зона проводимости – отделена от валентной зоной запрещённых энергий. Из-за отсутствия электронов в зоне проводимости кремний при низких температурах не проводит электрический ток. Однако запрещённая зона у кремния очень узка и при нагревании, освещении или усилении электрического поля часть валентных электронов переходит в зону проводимости. Кремний становится проводником электрического тока. Такие вещества называются полупроводниками.

Водородная связь – это взаимодействие между двумя электроотрицательными атомами одной или разных молекул посредством атома водорода: $A-H \cdots B$ (чертой обозначена ковалентная связь, тремя точками – водородная связь).

Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением атома водорода (несущим положительный заряд δ^+) к атому электроотрицательного элемента, имеющего отрицательный заряд δ^- . В большинстве случаев она слабее ковалентной, но существенно сильнее обычного притяжения молекул друг к другу в твердых и жидких веществах. В отличие от межмолекулярных взаимодействий водородная связь обладает свойствами направленности и насыщенности, поэтому ее нередко считают одной из разновидностей ковалентной химической связи. Она может быть описана с помощью метода молекулярных орбиталей как трехцентровая двухэлектронная связь.

Одним из признаков водородной связи может служить расстояние между атомом водорода и другим атомом, ее образующим. Оно должно быть меньше, чем сумма радиусов этих атомов. Чаще встречаются несимметричные водородные связи, в которых расстояние $H \cdots B$ больше,

Наличием водородных связей обусловлены уникальные свойства многих веществ, в том числе воды. Трехатомная молекула H_2O образует четыре водородные связи (рис. 31). В их образовании принимают участие оба атома водорода, а атом кислорода, имеющий две неподеленные электронные пары, образует две водородные связи с атомами водорода соседних молекул воды.

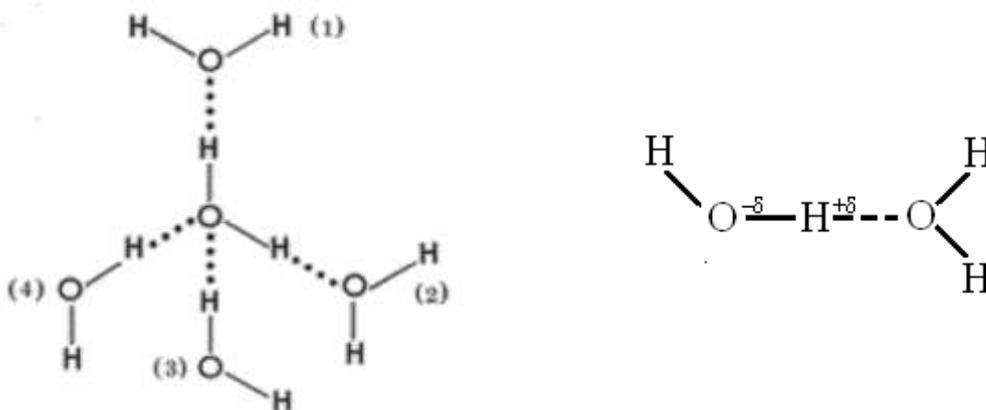


Рисунок 31 – Водородные связи между молекулами воды

Если бы не было водородных связей, то температуры плавления и кипения воды были бы существенно ниже, как это наблюдается у других водородных соединений неметаллов (табл. 15).

Таблица 15 – Температуры кипения водородных соединений элементов VI А группы

Соединение	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-2	-42	-60	100

Сильные водородные связи между молекулами воды препятствуют ее плавлению и испарению. Водородные связи являются причиной и другого уникального свойства воды – при плавлении ее плотность возрастает. В структуре льда каждый атом кислорода связан через атомы водорода с четырьмя другими атомами кислорода – из других молекул воды. В результате образуется очень рыхлая «ажурная» структура. Вот почему лед такой легкий.

При плавлении льда около 10 % водородных связей разрушается, и молекулы воды немного сближаются. Поэтому плотность жидкой воды при температуре плавления выше, чем плотность льда. Дальнейшее нагревание, с одной стороны, должно вызывать увеличение объема во-

ды. Это происходит со всеми веществами. Но, с другой стороны, водородные связи продолжают разрушаться, а это должно приводить к уменьшению объема воды. В результате плотность воды изменяется неравномерно. Наибольшее значение (1,00 г/мл) она имеет при температуре 4 °С. Такова зимняя температура вблизи дна пресноводных водоемов, где скапливается вода с максимальной плотностью.

При замерзании вода расширяется и занимает больший объем. Плотность льда (0,92 г/мл) – меньше, чем плотность жидкой воды, поэтому лед плавает на поверхности воды.

Межмолекулярные взаимодействия – взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. В их основе, как и в основе химической связи, лежат электрические взаимодействия.

В честь голландского физика Яна Дидерик Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей эти взаимодействия называют *силы Ван-дер-Ваальса*.

Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, и образуется устойчивая система.

Ван-дер-Ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Например, силы, удерживающие атомы хлора в молекуле хлора почти в десять раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl₂ между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор.

Ориентационное взаимодействие осуществляется в том случае, если полярные молекулы (диполи), в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают, например, HCl, H₂O, NH₃ ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами. Между ними возникает притяжение.

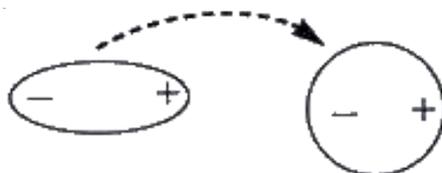


Для взаимодействия двух диполей энергия притяжения между ними выражается соотношением:

$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 4\pi \epsilon_0 r^3,$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты взаимодействующих диполей, r – расстояние между ними. Притяжение диполь-диполь может осуществляться только тогда, когда энергия притяжения превышает тепловую энергию молекул; обычно это имеет место в твердых и жидких веществах.

Индукционное взаимодействие происходит, если рядом с полярной молекулой окажется неполярная. Влияние полярной молекулы называется *поляризация*. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости γ . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы.



Энергия притяжения между постоянным и наведенным диполем определяется выражением:

$$E_D = -2 \mu_{\text{нав}}^2 \gamma / r^6,$$

где $\mu_{\text{нав}}$ – момент наведенного диполя, γ – поляризуемость молекулы.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях, или неполярных молекул в полярных растворителях (I_2 растворяется в H_2O).

Дисперсионное взаимодействие. Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, то есть неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Энергия такого взаимодействия дается соотношением:

$$E_{\text{Д}} = -2 \mu_{\text{мгн}}^2 \gamma^2 / r^6,$$

где $\mu_{\text{мгн}}$ – момент мгновенного диполя. Эти связи очень слабые – самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий. Однако они являются наиболее универсальными, так как возникают между любыми молекулами. Пример, молекулярный кристалл I_2 .

Контрольные вопросы

1. Определение химической связи. Характеристика химической связи, ее энергия и длина.
2. Что является основной причиной образования химической связи?
3. Типы химических связей.
4. Направленность и насыщенность ковалентной связи.
5. Полярность химической связи.
6. Обменный и донорно-акцепторный механизм образования химических связей.
7. Типы перекрывания атомных орбиталей.
8. Ионная связь.
9. Металлическая связь.
10. Водородная связь.
11. Рассмотрение свойств химической связи с позиции метода ВС.
12. Типы гибридизации АО и форма молекул, условия гибридизации.
13. Влияние неподеленной электронной пары центрального атома на валентные углы.
14. Какие факты нельзя объяснить в рамках МВС? Как эти факты объясняет ММО? Находятся ли эти две теории в противоречии?
15. Условия образования МО? В чем физический смысл связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталей?

3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

3.1. Элементы химической термодинамики

Термодинамика – наука о взаимопревращениях различных форм энергии и законах этих превращений.

Термодинамика изучает:

- Переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой.
- Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы и зависимость их от условий протекания данных процессов.
- Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в рассматриваемых условиях.

Классическая термодинамика имеет ограничения:

- Термодинамика не рассматривает внутреннее строение тел и механизм протекающих в них процессов.
- Классическая термодинамика изучает только макроскопические системы.
- В термодинамике отсутствует понятие «время».

Основными определениями термодинамики являются «система», «энергия», «теплота», «работа».

Термодинамическая система – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально обособленные от окружающей среды.

Гомогенная система – система, внутри которой нет поверхностей, разделяющих отличающиеся по свойствам части системы.

Гетерогенная система – система, внутри которой присутствуют поверхности, разделяющие отличающиеся по свойствам части системы.

Фаза – совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам, отделенная от других частей системы видимыми поверхностями раздела.

Изолированная система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая система – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.

Открытая система – система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Термодинамическое состояние – это совокупность всех характеризующих систему физических и химических свойств. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы – *параметры состояния*. Для однозначной характеристики данной системы необходимо использовать некоторое число параметров, называемых независимыми (например, температуру, давление, концентрацию) все остальные параметры рассматриваются как функции независимых параметров.

Термодинамический процесс – это любое изменение термодинамического состояния системы (изменение хотя бы одного параметра состояния).

Обратимый процесс – процесс, допускающий возможность возвращения системы в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.

Равновесный процесс – процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний.

Энергия – мера способности системы совершать работу; общая качественная мера движения и взаимодействия материи. Энергия является неотъемлемым свойством материи. Различают потенциальную энергию, обусловленную положением тела в поле некоторых сил, и кинетическую энергию, обусловленную изменением положения тела в пространстве.

Внутренняя энергия системы – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему. Можно также определить внутреннюю энергию системы как ее полную энергию за вычетом кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

Теплота – форма передачи энергии путем неупорядоченного движения молекул.

Работа – форма передачи энергии путем упорядоченного движения частиц.

Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи движения от данной части материального мира к другой. Теплота и работа не могут содержаться в теле. Теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс, и характеризуют только процесс. В статических условиях теплота и работа не существуют. Различие между теплотой и работой, принимаемое термодинамикой как исходное положение, и противопоставление теплоты работе имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул. Термодинамика рассматривает лишь тела, состоящие из большого числа молекул.

Основные законы термодинамики называются «начала термодинамики».

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (составная часть закона сохранения материи):

Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.

Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:

Полная энергия изолированной системы постоянна.

Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU :

Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил:

$$U_2 - U_1 = Q - A,$$

где Q – энергия, сообщенная системе; $U_2 - U_1 = \Delta U$ – приращение внутренней энергии системы; A – работа, совершенная системой.

Внутренняя энергия является *функцией состояния*; это означает, что изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях. Определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно.

Химические процессы могут протекать или при постоянном объеме (изохорные) или при постоянном давлении (изобарные). Для изохорного процесса ($V = \text{const}$; $\Delta V = 0$), поскольку работа расширения равна произведению давления и изменения объема:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - A; \\ A &= p\Delta V = 0; \\ \Delta U &= QV.\end{aligned}$$

Для изобарного процесса ($p = \text{const}$):

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

В уравнении для изобарного процесса сгруппируем переменные с одинаковыми индексами. Получим:

$$\begin{aligned}(U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) &= Q; \\ (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) &= Q.\end{aligned}$$

Величину $U + pV$ называют ЭНТАЛЬПИЯ (H).

$$H \equiv U + pV$$

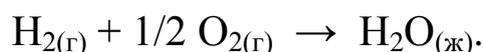
Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Большинство химических реакций сопровождаются выделением, либо поглощением теплоты. Если система поглощает энергию, то изменение энтальпии больше нуля ($\Delta H > 0$), и если в этой системе происходит химическая реакция, то она будет *эндотермической*, $Q < 0$: Если система выделяет энергию, то $H < 0$, химическая реакция будет *экзотермической* $Q > 0$.

Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект (ΔH) химической реакции при различных условиях ее проведения. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:



Буквы в скобках обозначают агрегатные состояния веществ (газ или жидкость). Тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

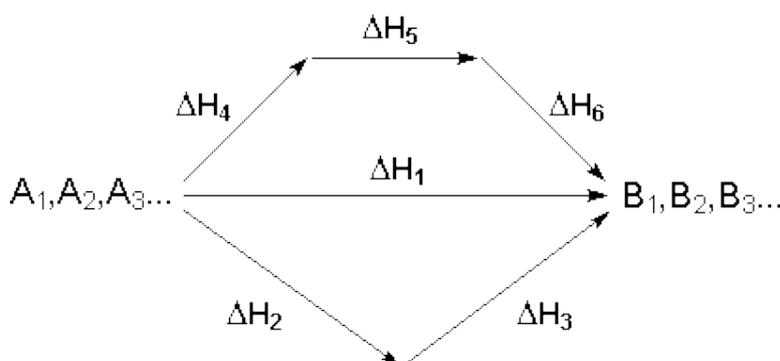
Тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ называется *теплота образования вещества*

($\Delta H_{\text{обр}}$ или ΔH_f). Теплоты образования простых веществ, устойчивых при обычных условиях, принимаются равными нулю.

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания (закон Гесса)

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3 \dots$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3 \dots$, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:

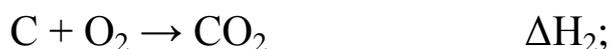
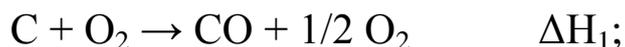


Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

В термохимических расчетах обычно используют ряд следствий из закона Гесса:

Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного состояния в другое.



$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1.$$

Первое следствие закона Гесса (закон Лавуазье – Лапласа)

Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

Второе следствие из закона Гесса

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta \dot{M} = \sum (v_i \Delta H_{\hat{t} \acute{a} \grave{c}})_{i \delta \grave{t} \grave{a}} - \sum (v_i \Delta H_{\hat{t} \acute{a} \grave{c}})_{\grave{e} \grave{n} \acute{o} \acute{a} \acute{t} \acute{u} \acute{o}}$$

Третье следствие из закона Гесса

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta \dot{M} = \sum (v_i \Delta H_{\grave{n} \acute{a} \grave{o}})_{\grave{e} \grave{n} \acute{o}} - \sum (v_i \Delta H_{\grave{n} \acute{a} \grave{o}})_{i \delta \acute{t} \acute{a}}$$

Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому значения теплот различных процессов принято относить к *стандартному состоянию* – температуре **298 К** и давлению **101325 Па**; концентрации вещества равной 1 моль/л. Величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают ΔH_{298}^0 , эти значения находятся в справочных таблицах.

Первое начало термодинамики позволяет рассчитать энергетический эффект процесса, однако не дает ответа на вопросы о том, будет ли процесс протекать самопроизвольно, о направлении и глубине протекания процесса.

Самопроизвольный процесс – процесс, который может протекать без затраты работы извне, причем в результате может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс может протекать или обратимо, или необратимо. В случае обратимо происходящего изменения состояния системы производится максимальное количество работы. *Вынужденный процесс* – процесс, для протекания которого требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы.

Второе начало термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно, какое количество работы может быть при этом получено, каков предел самопроизвольного течения процесса. Как закон сохранения энергии, второе начало термодинамики можно сформулировать по-разному.

- *Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.*

- *Любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.*

Можно условно принять, что внутренняя энергии системы состоит из двух составляющих: «свободной» X и «связанной» Y энергий, причем «свободная» энергия может быть переведена в работу, а «связанная» энергия может перейти только в теплоту.

$$U = X + Y.$$

Мерой связанной энергии является термодинамическая функция состояния, называемая энтропией(S)⁹:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Если система обратимо переходит из состояния 1 в состояние 2, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}.$$

Энтропия устанавливает связь между макро- и микросостояниями. Поскольку энтропия является функцией состояния, то она не зависит от того, как осуществлен переход из одного состояния системы в другое, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Термин «энтропия» используется для описания количества хаотичности в любой системе. В термодинамике энтропия указывает расположение молекул вещества или организацию энергии системы. Системы или вещества с высоким значением энтропии более дезорганизованы,

⁹Понятие энтропии впервые было введено в 1865 году немецким физиком и математиком Р. Клаузиусом для определения меры необратимого рассеивания энергии, меры отклонения реального процесса от идеального.

чем с низким. Например, у молекул в твердых телах определенная кристаллическая структура, благодаря чему они лучше организованы, и у них ниже значение энтропии. При сообщении телу теплоты и изменении его состояния на жидкое увеличивается уровень его энтропии, так как кинетическая энергия увеличивает колебания молекул, в результате чего их положение становится случайным.

Энтропия увеличивается, когда жидкость изменяет состояние на газообразное при потреблении большего количества тепловой энергии. Энтропия – это понятие беспорядка энергии во вселенной.

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии.

Энтропия изолированной системы не может самопроизвольно убывать.

Оба этих вывода также являются формулировками второго начала термодинамики.

Классическая термодинамика рассматривает происходящие процессы безотносительно к внутреннему строению системы; поэтому в рамках классической термодинамики показать физический смысл энтропии невозможно. Для решения этой проблемы Л. Больцманом в теорию теплоты были введены статистические представления. Каждому состоянию системы приписывается термодинамическая вероятность (определяемая как число микросостояний, составляющих данное макросостояние системы), тем большая, чем более неупорядоченным или неопределенным является это состояние. Таким образом, энтропия есть функция состояния, описывающая степень неупорядоченности системы. Количественная связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W выражается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W.$$

С точки зрения статистической термодинамики второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Поскольку энтропия есть функция состояния, изменение энтропии в ходе химического процесса определяется только видом и со-

стоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции; оно может быть рассчитано по уравнению:

$$\Delta S = \sum(v_i S_i)_{\text{прод}} - \sum(v_i S_i)_{\text{исх.}}$$

Для многих веществ величины абсолютной энтропии в стандартных условиях приведены в справочной литературе.

Одной из формулировок *третьего начала термодинамики* является также постулат Планка:

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных. На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой.

Поведение всякой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и энтропийного, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности.

Направлением и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет более общий **принцип минимума свободной энергии**:

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях свободная энергия принимает вид изобарно-изотермического, либо изохорно-изотермического потенциалов (так называемая свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно):

$$F = U - TS,$$

где F – изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца), определяет направление и предел самопроизвольного

протекания процесса в закрытой системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях.

Закрытую систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, характеризует изобарно-изотермический потенциал G :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах:

$$\Delta G < 0 \quad \text{или} \quad \Delta F < 0.$$

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой. В химии наиболее часто используется изобарно-изотермический потенциал, поскольку большинство химических (и биологических) процессов происходят при постоянном давлении. Для химических процессов величину ΔG можно рассчитать, зная ΔH и ΔS процесса, либо пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$:

$$\Delta G_{\text{реакции}}^{\circ} = \sum(v_i \Delta G_{\text{обр}}^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum(v_i \Delta G_{\text{обр}}^{\circ})_{\text{исх.}}$$

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции ΔG_{298}° есть мера химического сродства исходных веществ. Можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину ΔG и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS .

1. Экзотермические реакции; $\Delta H < 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, то ΔG всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

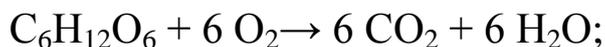
б) Если $\Delta S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $\Delta H < T\Delta S$ (высокие температуры).

б) Если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы (теплота образования кислорода по определению равна нулю):



$$\Delta H_{\text{реакции}} = 6\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6).$$

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте понятие «термодинамическая система».
2. Какая система называется: гомогенной; гетерогенной; изолированной; закрытой; открытой?
3. Сформулируйте понятие «термодинамический процесс».
4. Что называется параметрами процесса?
5. Какая химическая реакция называется эндотермической? Экзотермической?
6. Что такое теплота образования вещества?
7. Сформулируйте закон Гесса.
8. Какова формулировка первого следствия из закона Гесса (закон Лавуазье – Лапласа)?
9. Какова формулировка второго следствия из закона Гесса?
10. Какова формулировка третьего следствия из закона Гесса?
11. Какие параметры соответствуют стандартному состоянию?
12. Что такое энтальпия?
13. Сформулируйте понятие «энтропия».
14. Каковы условия самопроизвольного протекания процессов в изолированных системах?
15. Каковы условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах?

3.2. Кинетика. Химическое равновесие

Законы химической термодинамики позволяют определить направление и предел протекания возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетический эффект. Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений называется химическая кинетика.

Одним из основных понятий кинетики является скорость – изменение какого-либо параметра в единицу времени.

Скорость химической реакции есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Химическая реакция – это процесс превращения одного или нескольких исходных веществ (реагентов) в отличающиеся от них по химическому составу или строению вещества (продукты реакции). Записывая уравнение химической реакции, мы подразумеваем, что в реакцию вступает определенное количество молей вещества (то есть огромное число молекул). Элементарный химический акт – это взаимодействие одной молекулы с одной молекулой. О количестве таких взаимодействий можно судить по изменению какого-то параметра системы: давления (для газовой фазы), температуры (экзо- и эндотермические реакции), электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и другим, то есть по любому свойству, которое зависит от количества частиц реагентов или продуктов в системе. Однако наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени.

В случае односторонних (необратимых) химических реакций, очевидно, что концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ($\Delta C_{\text{исх}} < 0$), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ($\Delta C_{\text{прод}} > 0$). Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени Δt записывается следующим образом:

$$V_{\tilde{n}\delta} = \pm \frac{\Delta\tilde{N}}{\Delta t}.$$

Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени называется кинетическая кривая (рис. 32).

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и т. д.

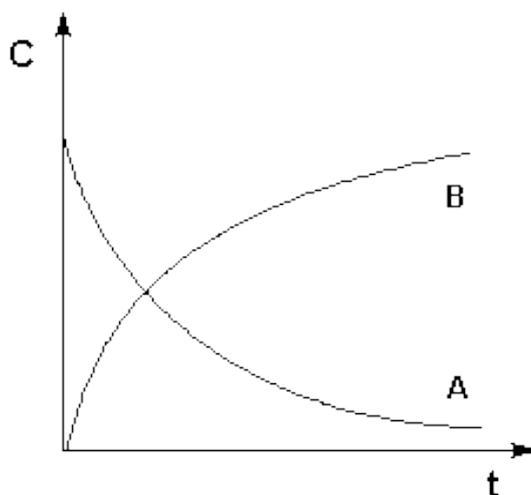


Рисунок 32 – Кинетические кривые для исходных веществ (А) и продуктов реакции (В)

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (то есть концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентраций. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

Для реакции:



можно записать:

$$V = kC_A^a C_B^b C_D^d.$$

Коэффициент пропорциональности k есть *константа скорости химической реакции*.

Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется *кинетическим уравнением* химической реакции. Для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции называется *частный порядок реакции* по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции представляет собой *общий порядок реакции*. Только если химическая реакция протекает в одну стадию, то есть является простой реакцией, показатели степени при концентрациях могут совпадать со стехиометрическими коэффициентами.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для необратимых реакций нулевого, первого и второго порядков.

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_0.$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетерогенных реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида:

$$V = k_1 C_A.$$

Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_2 C_A^2,$$

либо

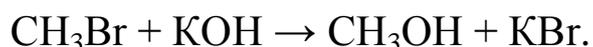
$$V = k_2 C_A C_B.$$

Элементарные (простые) реакции, идущие в одну стадию, классифицируют по *молекулярности* – числу частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы:



Бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:



Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

Для элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают.

Влияние температуры на константу скорости реакции

Повышение температуры увеличивает константу скорости реакции. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана нидерландским ученым Я.Х. Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2–4 раза.

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, называется *температурный коэффициент константы скорости реакции* γ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

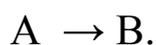
$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{10}.$$

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (то есть скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

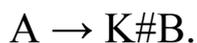
Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Сванте Аррениус¹⁰ постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (то есть будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

Энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом:



Образование активированного комплекса требует затраты энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и

¹⁰Сванте Август Аррениус (1859–1927) шведский физико-химик, член Шведской АН (1901), почетный член академий и обществ многих стран, в том числе АН СССР (1926), почетный доктор университетов в Кембридже, Оксфорде, Бирмингеме и других. Обладатель Нобелевской премии по химии (1903).

атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции E_A приблизительно равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов (рис. 33).

Поскольку температура есть мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции (рис. 34).

Уравнение Аррениуса в интегральной форме записывается:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT},$$

где A – постоянная интегрирования, физический смысл которого заключается в том, что он равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности.

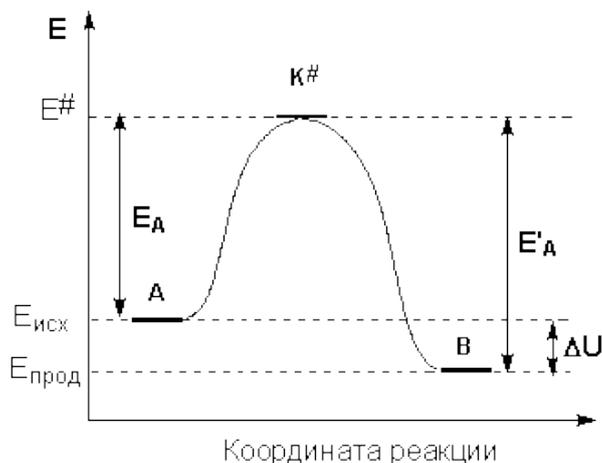


Рисунок 33 – Энергетическая диаграмма химической реакции: $E_{исх}$ – средняя энергия частиц исходных веществ; $E_{прод}$ – средняя энергия частиц продуктов

Как видно из уравнения Аррениуса, логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (рис. 35); величину энергии активации E_A и логарифм множителя A можно определить графически (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

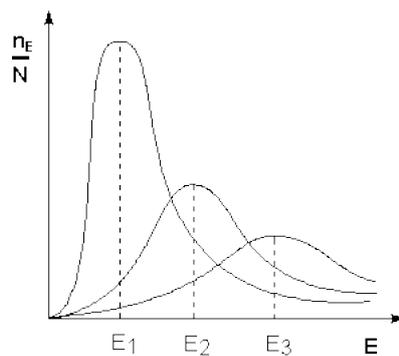


Рисунок 34 – Распределение частиц по энергии: nE/N – доля частиц, обладающих энергией E ; E_i – средняя энергия частиц при температуре T_i ($T_1 < T_2 < T_3$)

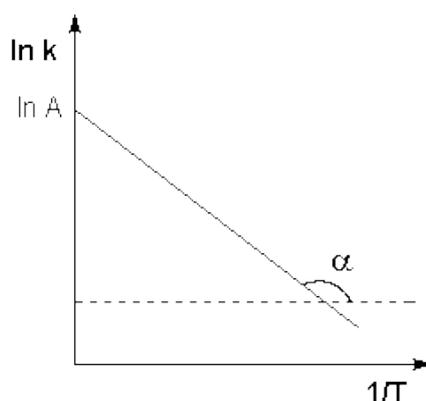


Рисунок 35 – Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Кинетика гетерогенных химических реакций

Когда реакция совершается между веществами, находящимися в разных фазах гетерогенной системы, основной постулат химической кинетики становится неприменимым. В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов обычно играют молекулы, связанные химическими силами с поверхностью раздела фаз (химически адсорбированные на поверхности). Во всяком гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:

1. *Диффузия* реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.
2. *Активированная адсорбция* частиц реагентов на поверхности.
3. *Химическое превращение* адсорбированных частиц.
4. *Десорбция* образовавшихся продуктов реакции.
5. *Диффузия* продуктов реакции из реакционной зоны.

Стадии 1 и 5 называются *диффузионными*, стадии 2, 3 и 4 – *кинетическими*. Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций не существует, поскольку скорость каждой стадии разная. Та стадия, скорость которой наименьшая, называется лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (так называемая *кинетическая область* гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость процесса будет определяться скоростью диффузии (*диффузионная область* гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).

Каталитические процесс

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

Различают *положительный* и *отрицательный* катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином «катализ» подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют *ингибированием*.

Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется *катализатором*. Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т. д.

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты

Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рис. 36).

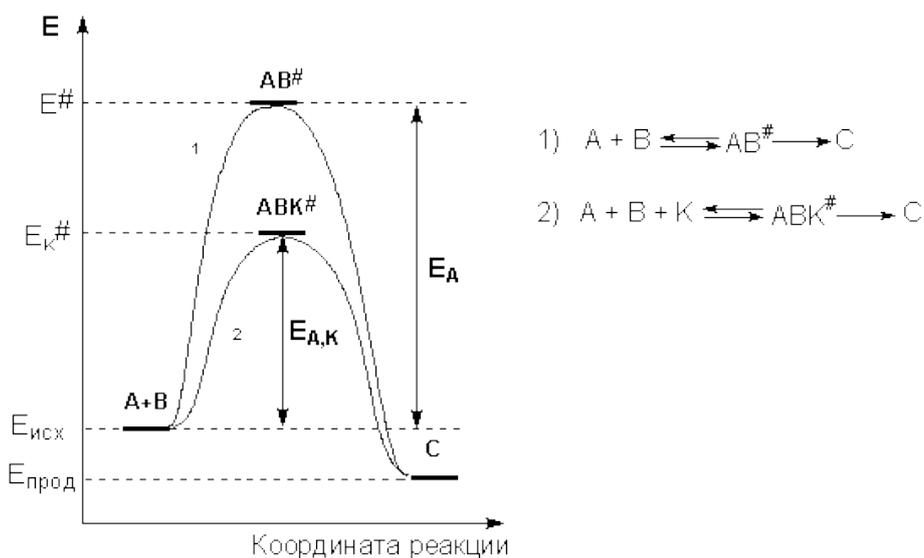


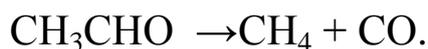
Рисунок 36 – Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2)

Наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроизвольное протекание термодинамически невозможного процесса. Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

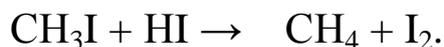
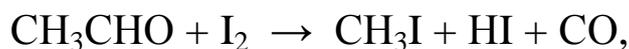
В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты.

Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 105 раз.

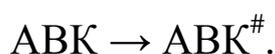
Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

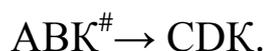
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



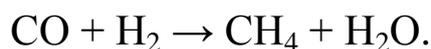
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора:



6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промогаторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции:



Добавка к никелевому катализатору небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

Отравление – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет характерные особенности:

1. Высокая активность, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами Fe^{2+} , составляет 56 с^{-1} ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна $3.5 \cdot 10^7$, т. е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль).

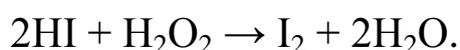
2. Высокая специфичность.

3. Высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – pH среды и температуре.

Сложные реакции

Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию.

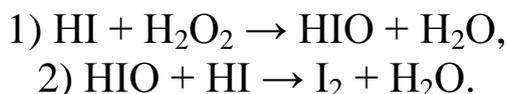
Например, реакция взаимодействия йодоводорода с пероксидом водорода, кинетика и механизм этой реакции хорошо изучены:



Данная реакция является реакцией второго порядка; ее кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = kC_{H_2O_2} C_{HI}.$$

Изучение механизма реакции показало, что она является двухстадийной:

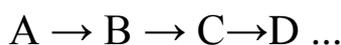


Скорость первой стадии V_1 много больше скорости второй стадии V_2 и общая скорость реакции определяется скоростью лимитирующей второй стадии.

Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения ее кинетики. Реакция является сложной, если экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции; частные порядки сложной реакции могут быть дробными либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

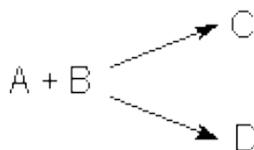
Сложные реакции классифицируются на следующие типы:

Последовательные реакции. Последовательными называются сложные реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии, являются исходными веществами для другой стадии. Схематически последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:



Число стадий и веществ, принимающих участие в каждой из стадий, может быть различным.

Параллельные реакции. Параллельными называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции:



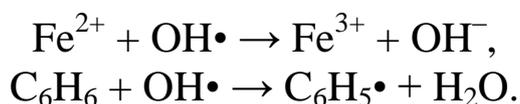
Сопряженные реакции. Сопряженными принято называть сложные реакции, протекающие следующим образом:



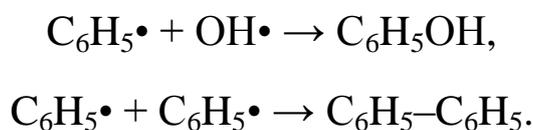
причем одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – *акцептор*. Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий. На первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:



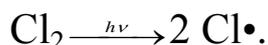
Происходит также рекомбинация радикалов:



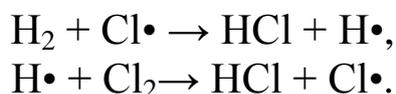
Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала $\text{OH}\cdot$.

Цепные реакции. Цепными называют реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлороводорода.

1. Зарождение цепи (инициация):

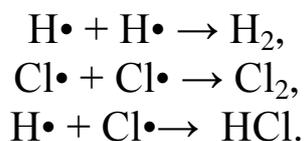


2. Развитие цепи:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

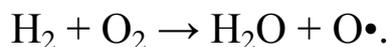
3. Обрыв цепи (рекомбинация):



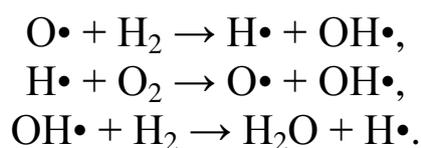
Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда.

Реакция образования хлороводорода является примером неразветвленной цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т. е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом.

1. Инициация:



2. Развитие цепи:



Обратимые реакции. Химические реакции часто являются обратимыми, то есть могут протекать при данных условиях в двух противоположных направлениях. Рассмотрим элементарную двустороннюю реакцию:



Скорость уменьшения концентрации вещества А при протекании прямой реакции определяется уравнением:

$$V_1 = k_1 C_A C_B,$$

а скорость возрастания концентрации вещества А в результате протекания обратной реакции – уравнением:

$$V_2 = k_2 C_D C_E.$$

Общая скорость обратимой реакции в любой момент времени равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E.$$

По мере протекания реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции – увеличивается; в некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и концентрации реагентов перестают изменяться. Таким образом, в результате протекания в закрытой системе обратимой реакции система достигает состояния химического равновесия; при этом константа равновесия будет равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}.$$

Как было показано выше, протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($\Delta G < 0$). Очевидно, что рано или поздно система достигнет минимума свободной энергии.

Условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:

Изобарно-изотермические ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta G = 0.$$

Изохорно-изотермические ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta F = 0.$$

Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Как известно, многие химические реакции являются обратимыми, т. е. могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном. Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени. Достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса; химическое равновесие является *динамическим*, то есть соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Химическое равновесие является *подвижным* – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние. Еще одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия с двух противоположных сторон.

Количественной характеристикой химического равновесия является **константа равновесия**, которая может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления P или мольные доли X реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}, \quad K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}, \quad K_x = \frac{X_D^d X_E^e}{X_A^a X_B^b}.$$

Часто равновесные концентрации веществ (концентрации в момент наступления равновесия) обозначают символом вещества в квадратных скобках, тогда:

$$K_c = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}.$$

Величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Уравнение:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

показывает связь константы равновесия со стандартным изменением свободной энергии в ходе реакции.

Уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} = RT \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} - RT \ln K_c$$

связывает величины реальных концентраций (давлений) реагентов в системе, стандартного изменения термодинамического потенциала в ходе реакции и изменения термодинамического потенциала при переходе из данного состояния системы в равновесное.

Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину ΔG при переходе из любого состояния системы в равновесное, то есть ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях C_i (давлениях P_i) реагентов.

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия, равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия уже при новых условиях.

Влияние концентрации на смещение равновесия. Константа равновесия реакции постоянна при постоянной температуре, изменение концентрации или давления одного из компонентов реакции приведет к изменению концентрации остальных. Так, если в систему добавлено исходное вещество, возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо). Если в систему добавлен продукт реакции, химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

Влияние изменения общего давления (для реакций в газовой фазе) на смещение равновесия.

Парциальные давления всех компонентов p_i в этом случае изменяются в одинаковой степени; направление смещения равновесия будет определяться суммой стехиометрических коэффициентов Δn . Если $\Delta n > 0$ (реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ), то равновесие смещается влево. Если реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\Delta n < 0$), то равновесие смещается вправо. Иначе говоря, **увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ.** Уменьшение общего давления газов в смеси ($p_2 < p_1$) будет смещать равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

Влияние температуры на положение равновесия. Повышение, либо понижение температуры, означает приобретение, либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия. Действительно,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

или

$$\Delta H - T\Delta S = -RT \ln K.$$

Чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

Экзотермические реакции: $\Delta H^\circ < 0$. В этом случае, температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, то есть смещает равновесие влево.

Эндотермические реакции: $\Delta H^\circ > 0$. В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо).

Действие различных факторов среды на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает принцип смещения равновесия, называемый также **принципом Ле Шателье-Брауна:**

Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие в системе смещается в сторону процесса, компенсирующего данное воздействие.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «скорость химической реакции».
2. Как объяснить, что в уравнении $v_{cp} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ стоит знак \pm ?
3. Напишите выражения для скоростей следующих реакций:
 - a. $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$,
 - b. $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$.
4. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
5. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
6. Что означает температурный коэффициент константы скорости?
7. Что такое энергия активации?
8. Дайте определение понятию катализ.
9. Какие свойства характерны для катализаторов?
10. Какие реакции называются обратимыми?
11. Как концентрации веществ влияют на смещение равновесия?
12. Как изменение давления газообразных веществ влияет на равновесие обратимой реакции?
13. Запишите выражение для константы следующих равновесий:
 - a. $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$,
 - b. $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$,
 - c. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$,
 - d. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$.
14. Охарактеризуйте влияние температуры на положение равновесия.
15. Сформулируйте принцип Ле Шателье – Брауна.
16. В какую сторону смещается равновесие при увеличении температуры экзотермической реакции?
17. В какую сторону смещается равновесие при увеличении температуры эндотермической реакции?

4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

4.1. Основные понятия о растворах. Равновесия в растворах

Практически все жидкости, встречающиеся в природе, представляют собой растворы: морская вода – раствор большого числа неорганических и органических веществ в воде, нефть – раствор многих, как правило, органических, компонентов. Растворы широко представлены в технике и повседневной практике человека.

Растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

Простейшие составные части растворов (компоненты) обычно могут быть выделены в чистом виде; их смешением можно вновь получить раствор любого допустимого состава.

Классификация растворов основана на различных признаках. В зависимости от размера растворенных частиц (степени дисперсности), их делят на истинные, коллоидные и взвеси. В зависимости от концентрации растворенного вещества растворы делят на концентрированные и разбавленные. В зависимости от характера растворителя растворы бывают водные и неводные. В зависимости от агрегатного состояния растворы могут быть на газообразные, жидкие, твердые.

В *истинных растворах* частицы растворенного вещества имеют размеры, обычные для молекул и ионов и не превышают 1 нм ($1 \cdot 10^{-9}$ м). То есть все компоненты находятся в молекулярно-дисперсном состоянии; они равномерно распределены в виде отдельных атомов, молекул, ионов или в виде групп из сравнительно небольшого числа этих частиц. Истинный раствор – это сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия.

Истинные растворы – это системы термодинамически равновесные, при неизменных условиях они устойчивы долгое время. Растворы по агрегатному состоянию бывают жидкими, газообразными и твердыми.

Растворы состоят из растворителя (растворителей), растворенного вещества (веществ) и продуктов их взаимодействия. Понятия растворенного вещества и растворителя условны, так как все компоненты раствора термодинамически равноценны. Обычно основной компонент называют растворителем, а остальные компоненты – растворенными веществами. Если один из компонентов находится в том же агрегатном

состоянии, что и раствор (например, является жидкостью), а другие – в другом агрегатном состоянии (газы или твердые вещества), то растворителем считают вещество, определяющее агрегатное состояние раствора (жидкость). Но растворитель, растворенные вещества и образованный ими раствор могут находиться в одном агрегатном состоянии (этиловый спирт и вода), тогда растворителем считают тот компонент, содержание которого больше, или оба компонента считают растворителями, тогда говорят о сложном растворителе.

Все растворители можно разделить на водные и неводные, простые и сложные, неорганические и органические, полярные и неполярные, протонные и апротонные.

Состав раствора выражают концентрацией растворенных веществ. Вещества, растворяющиеся друг в друге в любых пропорциях с образованием истинных растворов, называют полностью взаиморастворимыми. Такими веществами являются все газы, многие жидкости (например, этиловый спирт – вода, глицерин – вода, бензол – бензин), некоторые твердые вещества (например, серебро – золото). Но большинство веществ смешиваются в определенных пропорциях. Известны также вещества, совсем не растворяющиеся одно в другом, например, вода и ртуть.

В курсе неорганической химии мы наиболее часто будем встречаться с водными растворами, на их примере и рассмотрим основные понятия о растворах.

Растворимость данного вещества – это его способность образовывать растворы с другими веществами.

Количественно *растворимость* газа, жидкости или твердого тела измеряется концентрацией их насыщенного раствора при данной температуре. Обычно растворимость выражается массой растворенного вещества, приходящейся на 100 г воды. Эта величина называется *коэффициентом растворимости*. Можно растворимость выразить и в других единицах: молярности, массовой доле, объемной доле.

Содержание растворенного вещества в *насыщенном* растворе равно, в *ненасыщенном* растворе меньше и *пересыщенном* больше его растворимости при данной температуре.

Предсказать растворимость трудно, но некоторые закономерности есть.

1) Подобное растворяется в подобном. Неполярные вещества (O_2 , галогены) плохо растворяются в воде, но лучше растворяются в неполярных растворителях.

2) Высокая растворимость может быть следствием образования водородных связей (спирт-вода).

При растворении наблюдаются энергетические и объемные эффекты, следовательно, нужно рассмотреть процесс растворения с позиций термодинамики. Вспомним, процесс протекает самопроизвольно, если изменение энергии Гиббса при этом отрицательно. Изменение энергии Гиббса, выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

При растворении любого вещества в растворителе протекает комплекс процессов:

1. Разрушаются межмолекулярные и химические (в случае электролитов) связи внутри растворяемого вещества (ΔH_1 и ΔS_1).

2. Разрушаются межмолекулярные и водородные (в случае воды) связи внутри растворителя (ΔH_2 и ΔS_2).

3. Осуществляется физический перенос и перераспределение веществ (диффузия) (ΔH_3 и ΔS_3).

4. Образуются новые химические и межмолекулярные связи между растворенным веществом и растворителем (сольватация, а для водных растворов – гидратация) ($\Delta H_{\text{сольв.}}$ и $\Delta S_{\text{сольв.}}$).

Тогда:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_{\text{сольв.}}$$

Первые три процесса требуют энергии, являются эндотермическими ($\Delta H_1; \Delta H_2; \Delta H_3 > 0$). Все три процесса идут с увеличением энтропии, «беспорядок» в результате их протекания увеличивается ($\Delta S_1; \Delta S_2; \Delta S_3 < 0$). Процесс сольватации – экзотермический процесс, образуются новые связи, энергия выделяется ($\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$). При этом увеличивается «порядок» и энтропия уменьшается ($\Delta S_{\text{сольв.}} > 0$).

Величина и знак $\Delta H_{\text{растворения}}$ и $\Delta S_{\text{растворения}}$ будут определяться в основном тем, насколько прочные связи в растворяемом веществе разрушаются и образуются между частицами растворенного вещества

и растворителя. Есть вещества, которые образуют растворы во всем интервале концентраций, но, как правило, есть некоторый предел растворимости, когда образуется насыщенный раствор – раствор в равновесии с осадком или донной фазой ($\Delta G = 0$). Рассмотрим примеры растворения газов, жидкостей и твердых веществ.

Газы в отсутствие химического взаимодействия смешиваются друг с другом в любых пропорциях, и в этом случае говорить о насыщении нет смысла. Однако при растворении газа в жидкости существует некая предельная концентрация, зависящая от давления и температуры. Так как в газовой фазе, взаимодействие между частицами мало, то $\Delta H_1 \approx 0$, $\Delta H_2 > 0$, $\Delta H_3 > 0$. В случае отсутствия химического взаимодействия газа с растворителем (O_2 , H_2 , N_2 в воде) $\Delta H_{\text{сольв}}$ имеет небольшое отрицательное значение и, следовательно, $\Delta H_{\text{растворения}}$ имеет небольшое отрицательное значение, то есть растворение газа в жидкости – процесс экзотермический. Раствор – система более упорядоченная, чем газ, следовательно, $\Delta S_{\text{растворения}}$ всегда отрицательна. Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ясно, что отрицательное значение ΔG будет только тогда, когда ΔH имеет значительную отрицательную величину, т. е. велико взаимодействие газа с растворителем (HCl , NH_3), а температура невелика. Растворимость увеличивается при наличии химического взаимодействия между газом и растворителем. Растворимость газов в жидкости уменьшается с увеличением температуры.

Растворимость *жидкостей* в жидкостях может быть полной (спирт–вода) или ограниченной – вода–анилин. Взаимная растворимость двух жидкостей определяется тем, насколько сходно строение их молекул. Для неполярных жидкостей характерны слабые межмолекулярные взаимодействия, поэтому молекулы одной жидкости легко проникают между молекулами другой, жидкости хорошо смешиваются. Напротив, полярные и неполярные жидкости, например, вода и углеводороды, смешиваются друг с другом плохо. В некоторых случаях взаимная растворимость двух частично смешивающихся жидкостей увеличивается при понижении температуры. Этот эффект наблюдается в том случае, когда при смешивании выделяется тепло, обычно в результате химической реакции.

Твердые вещества проявляют ограниченную растворимость в жидкостях. Их насыщенные растворы имеют при данной температуре определенный состав, который зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Для разрушения кристаллической решетки

твердого вещества необходима значительная энергия, при этом беспорядок увеличивается. При взаимодействии частиц растворившегося вещества с растворителем образуются новые связи, и энергия выделяется – $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$, а $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$ – происходит упорядочение молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества. Следовательно, знак ΔG , при данной температуре будет определяться тем, насколько прочными были связи в кристалле растворяемого вещества и насколько прочными образуются связи между растворителем и растворенным веществом.

Растворение твердых веществ в жидкостях может сопровождаться как поглощением, так и выделением тепла, и, следовательно, растворимость твердых веществ с увеличением температуры может, как увеличиваться, так и уменьшаться.

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав, описываемый с помощью понятия концентрация раствора. Способов выражения концентрации растворов несколько.

Массовая доля растворенного вещества $w_{(B)}$ – это безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества (В) к общей массе раствора m :

$$w_{(B)} = m_{(B)} / m.$$

Массовую долю растворенного вещества $w_{(B)}$ (устаревшее название – процентная концентрация) обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества – хлорида кальция в воде равна 0,06 или 6 %. Это означает, что в растворе CaCl_2 массой 100 г содержится хлорид кальция массой 6 г и вода массой 94 г.

Молярная концентрация измеряется в моль/л и обозначается C_M или M . Она показывает, сколько моль растворенного вещества (В) содержится в 1 литре раствора.

$$\tilde{N}_{(B)} = \frac{n_{(B)}}{V} = \frac{m_{(B)}}{M_{(B)}V},$$

где $M_{(B)}$ – молярная масса растворенного вещества (г/моль); $n_{(B)}$ – количество растворенного вещества (моль); V – объем раствора (л). Например, 2 М NaOH – двухмолярный раствор гидроксида натрия. Один литр такого раствора содержит 2 моль вещества или 80 г ($M_{(\text{NaOH})} = 40$ г/моль).

Молярная концентрация (C , Мл) выражается количеством молей растворенного вещества в 1000 г растворителя (А).

$$\tilde{N}_{(B)} = \frac{n_{(B)}}{m_{(A)}} = \frac{m_{(B)} 1000}{M_{(B)} (m_{\text{раств}} - m_{(A)})},$$

где $n_{(B)}$ – количество растворенного вещества (моль); $m_{(B)}$ и $m_{(A)}$ – массы растворенного вещества и растворителя (г) соответственно.

Молярная концентрация эквивалента, «нормальность» – количество эквивалентов данного вещества в 1 литре раствора. Нормальную концентрацию выражают в моль-экв/л. Для записи концентрации таких растворов используют сокращения «н» или «N». Например, раствор, содержащий 0,1 моль-экв/л, называют децинормальным и записывают как 0,1 н.

$$C_N = zC_M = z \frac{n}{V} = \frac{1}{f} \cdot \frac{n}{V},$$

где n – количество растворенного вещества (моль); V – объем раствора (л); z – число эквивалентности; f – фактор эквивалентности.

Так как нормальность может быть определена только для данной реакции, то в разных реакциях величина нормальности одного и того же раствора может оказаться неодинаковой. Так, одномолярный раствор H_2SO_4 будет однонормальным, когда он предназначается для реакции со щелочью с образованием гидросульфата $NaHSO_4$, и двухнормальным в реакции с образованием Na_2SO_4 .

Еще одним способом выражения концентрации является **молярная доля X** – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе:

$$X_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} = \frac{V_B}{\sum V_i}.$$

При пересчете массовой доли вещества в молярную концентрацию и наоборот, необходимо помнить, что массовая доля рассчитывается на определенную массу раствора, а молярная концентрация и

нормальная концентрация – на объем, поэтому для пересчета необходимо знать плотность раствора. Если мы обозначим: ω – процентная концентрация; C_M – молярная концентрация; N – нормальная концентрация; $m_э$ – эквивалентная масса; ρ – плотность раствора; M – молярная масса, то формулы для пересчета из процентной концентрации будут следующими:

$$C_M = (\omega \cdot \rho \cdot 10) / M,$$

$$N = (\omega \cdot \rho \cdot 10) / m_э.$$

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию в нормальную и наоборот. Если эквивалентная масса вещества равна мольной массе (например, для HCl, KCl, KOH), то нормальная концентрация равна молярной концентрации. Так, 1 н. раствор соляной кислоты будет одновременно 1 М раствором. Однако для большинства соединений эквивалентная масса не равна мольной и, следовательно, нормальная концентрация растворов этих веществ не равна молярной концентрации.

Для пересчета из одной концентрации в другую можно использовать формулы

$$C_M = (N \cdot m_э) / m,$$

$$N = (M \cdot m) / \text{Э}.$$

Растворы неэлектролитов

Неэлектролитами называются вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Неэлектролиты – это вещества с неполярной или малополярной ковалентной связью, в растворах они находятся в виде молекул.

Разбавленные растворы неэлектролитов проявляют коллигативные свойства, то есть такие свойства и закономерности, которые зависят только от количества частиц в растворе (концентрации) и не зависят от природы этих частиц.

Первый закон Рауля

Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_A = P_A^0 X_B,$$

где P_A^0 – давление пара чистого растворителя, P_A – давление пара растворителя над раствором, X_B – мольная доля растворенного вещества.

Этот закон можно выразить в другом виде:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества:

$$\frac{(P_A^0 - P_A)}{P_A^0} = X_B.$$

Второй закон Рауля

Изменение температуры кристаллизации и температуры кипения раствора.

Замерзание растворов можно охарактеризовать величиной понижения температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$, равной разности между температурой замерзания чистого растворителя $T_{\text{зам}}^0$ и температурой начала кристаллизации раствора $T_{\text{зам}}$:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.}}^0 - T_{\text{зам.}}$$

Понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{зам}}$ прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{крио.}} C_{\text{мл}} = K_{\text{крио.}} \frac{m_B}{M_B m_A},$$

где $K_{\text{крио}}$ – криоскопическая постоянная растворителя – определяется природой растворителя (для воды $K_{\text{крио}} = 1,86$), В – растворенное вещество, А – растворитель

Температура кипения растворов нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении.

Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$ пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. Коэффициент пропорциональности E есть эбулиоскопическая постоянная растворителя (для воды $E=0,52$), не зависящая от природы растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E C_{\text{мл}} = E \frac{m_B}{M_B m_A}.$$

В общем виде второй закон Рауля:

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.

Второй закон Рауля является следствием из первого; данный закон справедлив только для бесконечно разбавленных растворов.

Осмотическое давление разбавленных растворов. Растворенное вещество стремится равномерно распределиться по всему объему раствора. Происходит диффузия – переход молекул растворенного вещества через поверхность раздела в растворитель и одновременно молекул растворителя в раствор. Такая встречная, двухсторонняя диффузия растворенного вещества и растворителя продолжается до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия или пока энтропия системы не станет максимальной. Можно сделать диффузию односторонней, разделив некоторый раствор и растворитель полупроницаемой перегородкой (мембраной), проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества. Если сосуд 1, закрытый внизу полупроницаемой перегородкой 2 и наполненный водным раствором какого-либо вещества, например сахарозы, поместить в сосуд 3 с водой, то вода будет проходить из со-

суда 3 в сосуд 1 (рис. 37). Явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется **осмосом**. Через некоторое время объем раствора в сосуде 1 увеличится, и его уровень поднимется выше уровня растворителя в сосуде 3 на высоту h . В результате увеличения объема раствора в сосуде 1 возникает гидростатическое давление, называемое осмотическим давлением – π , которое количественно оценивается высотой h подъема жидкости в сосуде 1.

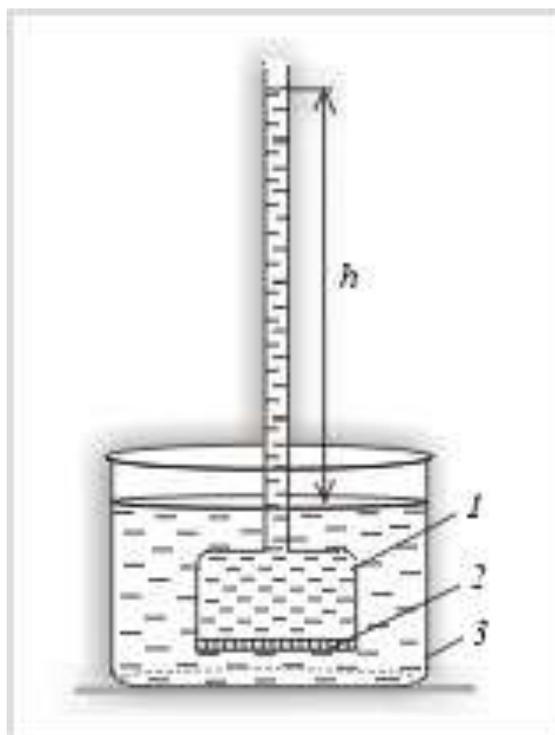


Рисунок 37 – Прибор для определения осмотического давления

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры. Эта зависимость (принцип Вант-Гоффа) выражается уравнением:

$$\pi = C_M RT = \frac{m_B RT}{M_B V}.$$

Осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.

Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов, которые проводят электрический ток – растворов электролитов. Растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений вносят поправку – изотонический коэффициент i :

$$\pi = iCRT = i \frac{m_B RT}{M_B V}$$

Аналогичная поправка вносится в законы Рауля:

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_{\text{мл}} = iE \frac{m_B}{M_B m_A};$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = iK_{\text{крио.}} C_{\text{мл}} = iK_{\text{крио.}} \frac{m_B}{M_B m_A}.$$

Изотонический коэффициент определяется следующим образом:

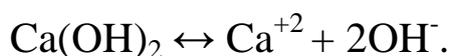
$$i = \frac{\pi_{\text{факт.}}}{\pi_{\text{идеал.}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип. факт.}}}{\Delta T_{\text{кип. идеал.}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам. факт.}}}{\Delta T_{\text{зам. идеал.}}}.$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора i возрастает до некоторого целочисленного значения.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус и В. Оствальд¹¹ в 1887 году предложили теорию электролитической диссоциации:

¹¹ **Вильгельм Фридрих Оствальд** (1853–1932) балтийский немец физикохимик и философ-идеалист Профессор Рижского политехнического училища, Лейпцигского университета. В 1909 году стал лауреатом Нобелевской премии по химии «за изучение природы катализа и основополагающие исследования скоростей химических реакций».

1. Электролиты в растворах распадаются – диссоциируют на ионы.
 2. Диссоциация является обратимым равновесным процессом.
- Например,



Основоположники теории электролитической диссоциации считали, что образование раствора из растворителя и растворенного вещества процесс физический, то есть отсутствует взаимодействие между компонентами раствора. Другой точки зрения придерживался великий русский химик Д.И. Менделеев. Изучая тепловые эффекты растворения веществ, он пришел к выводу, что между растворенным веществом и растворителем осуществляется химическое взаимодействие. Объединить физическую и химическую теорию растворов удалось русским химикам И.А. Каблукову¹² и В.А. Кистяковскому¹³. Они предложили механизм диссоциации электролитов на ионы, в котором решающую роль играет взаимодействие молекул или кристаллов растворяемого вещества с молекулами растворителя.

Попадая в раствор, кристаллы или молекулы вещества оказываются окруженными молекулами растворителя и связаны с ним силами ион-дипольного или диполь-дипольного взаимодействия. Взаимодействие с молекулами растворителя приводит к разрыву ионных или ковалентных полярных связей между частиц растворенного вещества. Этот разрыв происходит по гетеролитическому типу, то есть из молекул образуются заряженные частицы – ионы, ионы окружены молекулами растворителя – сольватированы $\text{A}^+_{(\text{solv})}$. Если растворителем является вода, то сольватацию называют гидратация или аквагидратация $\text{A}^+_{(\text{aq})}$. Схематически диссоциацию вещества на ионы можно представить схемой (рис. 38).

Таким образом, образование раствора можно представить, как физико-химический процесс – диссоциация молекул и кристаллов происходит с образованием сольватированных ионов, но связь растворитель – ион менее прочная, чем ковалентная или ионная химическая связь.

¹²**Иван Алексеевич Каблуков** (1857–1942) – российский и советский физикохимик, заслуженный профессор Московского университета.

¹³**Владимир Александрович Кистяковский** (1865–1952) – российский и советский физикохимик, академик АН СССР.

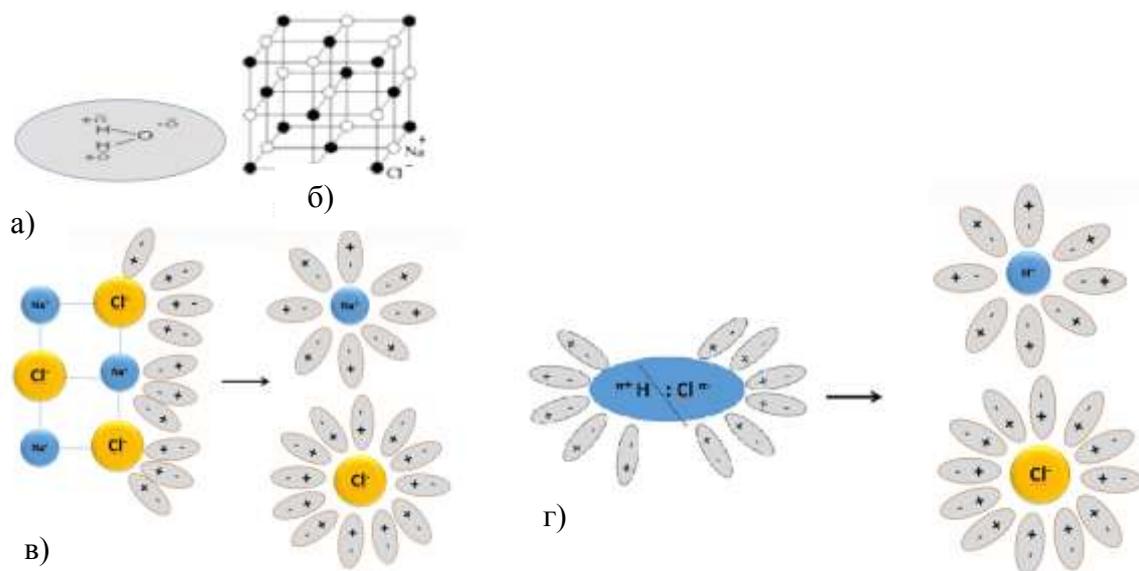
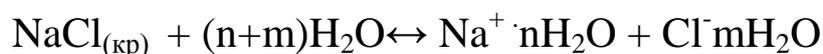
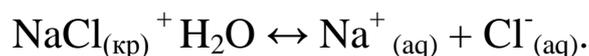


Рисунок 38 – Схема механизма электролитической диссоциации:
а – диполь молекулы воды; б – кристалл хлорида натрия; в – ион-дипольный механизм диссоциации; г – диполь-дипольный механизм диссоциации

Диссоциацию хлорида натрия можно записать при помощи уравнения:



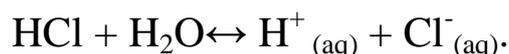
или



Упрощенная запись этого уравнения:



Диссоциация соляной кислоты идет с образованием гидратированного иона водорода (вернее иона гидроксония) и хлорид-иона:



Упрощенная запись:



Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие *степень диссоциации* α , которая равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества N :

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры.

По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0,7$), средней силы ($0,3 < \alpha < 0,7$) и слабые ($\alpha \leq 0,3$).

К **сильным электролитам** относятся почти все соли (кроме $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HgCl_2 , CdCl_2), некоторые неорганические кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO), щелочи (LiOH , NaOH , KOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$); к слабым электролитам относятся все органические кислоты, вода, раствор NH_3 , H_2S . Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты: HF , HCN , H_3PO_4 .

Истинная степень диссоциации сильных электролитов равна 1 (то есть диссоциация полная), однако в растворах с достаточно высокими концентрациями сольватированные ионы оказывают влияние друг на друга. Это влияние приводит к тому, что свойства раствора (например, электропроводность) указывают на неполную диссоциацию электролита. Для сильных электролитов введено понятие **кажущаяся степень диссоциации**. Кажущаяся степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом соотношением:

$$\alpha_{\text{каж.}} = i - 1 / n - 1$$

или

$$i = n\alpha_{\text{каж.}} - \alpha_{\text{каж.}} + 1,$$

где n – количество ионов, на которые диссоциирует данный электролит.

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым, и в системе существует динамическое равновесие. Количественно равновесие может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоции-

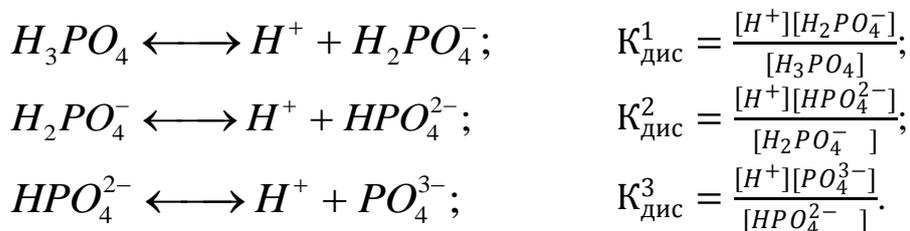
рованных молекул. Константа равновесия диссоциации называемой константой диссоциации. Для некоторого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением



константа диссоциации выразится следующим соотношением:

$$K = \frac{[A^{x+}]^a [B^{y-}]^b}{[A_a B_b]}.$$

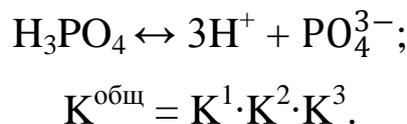
Диссоциация слабых электролитов протекает ступенчато, например, фосфорная кислота диссоциирует на ионы по трем ступеням:



Ступенчатые константы диссоциации чаще всего уменьшаются от первой ступени к последующим:

$$K^1 > K^2 > K^3.$$

Общая константа диссоциации характеризует суммарный процесс:



Степень диссоциации и константа диссоциации связаны между собой уравнением

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C,$$

где C – молярная концентрация растворенного вещества.

Для разбавленных растворов слабых электролитов $\alpha \ll 1$, тогда $1 - \alpha \approx 1$, константа диссоциации и степень диссоциации связаны упрощенным уравнением (*закон разбавления Оствальда*):

$$K = \alpha^2 C; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Ионизация воды. pH растворов

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

В знаменателе дроби – концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г,

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ молей.}$$

Тогда:

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

или

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Величина K_w называется **ионное произведение воды**.

В чистой воде, не содержащей даже растворенных газов, концентрации ионов H^+ и OH^- равны (раствор нейтрален). Тогда:

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

В других случаях эти концентрации не совпадают: в кислых растворах преобладают ионы H^+ , в щелочных – ионы OH^- . Но их произведение в любых водных растворах постоянно, поэтому если увеличить концентрацию одного из этих ионов, то концентрация другого иона уменьшится во столько же раз.

Так, в слабом растворе кислоты, в котором $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, $[OH^-] = 10^{-9}$ моль/л, а их произведение по-прежнему равно 10^{-14} . Аналогично в щелочном растворе при $[OH^-] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $[H^+] = 10^{-14} / 3,7 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

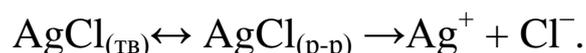
На практике оперировать такими числами неудобно. Поэтому принято для концентрации ионов водорода в растворе указывать показатель степени 10, взятый с обратным знаком. Этот показатель степени получил название водородного показателя, а сокращенно рН. Таким образом, по определению,

$$pH = -\lg[H^+].$$

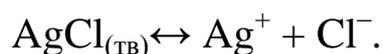
При комнатной температуре в нейтральных растворах $pH = 7$, в кислых растворах $pH < 7$, а в щелочных $pH > 7$. Значение рН водного раствора можно определить с помощью индикаторов.

Растворимость малорастворимых электролитов. Произведение растворимости

При растворении солей – сильных электролитов на границе раствор – нерастворимый остаток растворяемого вещества устанавливается равновесие, например:



Процесс растворения обратим и протекает медленно, а диссоциация сильных электролитов в разбавленных растворах протекает быстро и нацело. Таким образом, в растворе отсутствуют молекулы $AgCl_{(p-p)}$ и равновесие можно записать:



Запишем выражение для константы этого равновесия:

$$K_{равн} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]},$$

где $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ равновесные концентрации ионов в момент наступления равновесия между раствором и осадком нерастворенной соли, то есть в насыщенном растворе.

Концентрация твердого вещества в константе не учитывается, так как является величиной постоянной. Тогда

$$K_{\text{равн}} \cdot [AgCl] = K = [Ag^+][Cl^-].$$

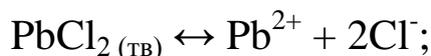
Константа K носит название *произведения растворимости (ПР)*. Концентрация вещества в насыщенном растворе называется его растворимостью L .

$$[Ag^+] = L; \quad [Cl^-] = L;$$

$$ПР = [Ag^+][Cl^-] = L^2;$$

$$L_{AgCl} = \sqrt{ПР}.$$

Еще один пример – растворимость хлорида свинца:

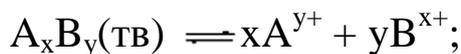


$$[Pb^{2+}] = L; \quad [Cl^-] = 2L;$$

$$ПР = [Pb^{2+}][Cl^-][Cl^-] = [Pb^{2+}][Cl^-]^2;$$

$$ПР = L(2L)^2 = 4L^3; \quad L = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}}.$$

В общем виде для равновесия:



$$ПР = [A]^x [B]^y = (xL)^x (yL)^y;$$

$$L = \sqrt[x+y]{\frac{ПР}{x^x y^y}}.$$

Таким образом, произведение концентраций ионов в насыщенном растворе, возведенных в соответствующие степени, представляет собой

величину, постоянную при данной температуре. Значение ПР для малорастворимых соединений приведены в справочных таблицах. Зная ПР, можно рассчитать растворимость вещества.

Поскольку при данной температуре ПР вещества постоянно, растворимость малорастворимого электролита уменьшается, если к его раствору добавить электролит, имеющий общий ион с малорастворимым электролитом.

Условия образования осадков

$ПР = [A]^x[B]^y$ – насыщенный раствор. Осадок не выпадает.

$ПР > [A]^x[B]^y$ – раствор ненасыщенный. Осадок не выпадает.

$ПР < [A]^x[B]^y$ – раствор пересыщенный раствор. Выпадает осадок.

В насыщенном растворе при данной температуре значение ПР осадка не зависит от концентрации отдельных ионов, составляющих осадок, и остается постоянной величиной при изменении их концентрации в определенных пределах.

Увеличение концентрации одного из ионов в растворе должно приводить к уменьшению концентрации другого до тех пор, пока произведение их активностей не станет равным ПР, поэтому введение в раствор одного из ионов, входящих в состав осадка, в виде хорошо растворимого электролита, должно уменьшать растворимость осадка. Так как малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций ионов больше величины его ПР, то добавляя к ненасыщенному раствору электролит с одноименным ионом, можно превратить его в насыщенный, затем пересыщенный раствор и вызвать образование осадка.

Растворимость осадка зависит также от концентрации посторонних ионов, присутствующих в растворе. В растворе сильного электролита малой концентрации, (менее 10^{-4} М), катионы и анионы удалены друг от друга на значительные расстояния. В этих условиях ионы можно считать независимыми друг от друга.

Однако с ростом концентрации электролита начинает во все большей степени сказываться электростатическое взаимодействие ионов. Это взаимодействие приводит к тому, что каждый ион стремится окружить себя ионами противоположного знака, создать вокруг себя сферу из противоположно заряженных частиц. Естественно, что те реакции, в которых участвуют отдельные ионы, будут протекать так, как будто число ионов уменьшилось, то есть эффективная, действующая концентрация стала меньше действительной. При этом раствор становится как бы ненасыщенным, и часть осадка растворя-

ется. Явление увеличения растворимости осадка под влиянием посторонних солей, находящихся в растворе, получило название солевого эффекта.

Согласно принципу Ле-Шателье, в тех случаях, когда при растворении соли происходит выделение тепла растворимость этой соли при повышении температуры уменьшается. В случае большинства солей растворение сопровождается поглощением тепла, и растворимость таких солей при повышении температуры возрастает.

Ионные реакции в растворе

Реакции ионного обмена – это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

Правила составления ионных уравнений реакций

1. Нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания и соли) записывают в молекулярной форме.

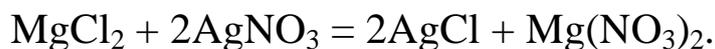
2. В реакциях используют растворы веществ, поэтому даже малорастворимые вещества находятся в растворах в виде ионов.

3. Если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионного уравнения его считают нерастворимым.

4. Сумма электрических зарядов ионов в левой и в правой части уравнения должна быть одинаковой.

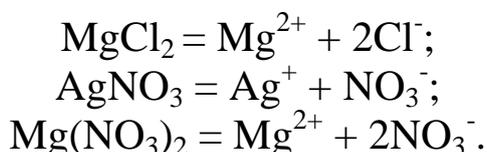
Порядок составления ионных уравнений реакции

1. Записывают молекулярное уравнение реакции

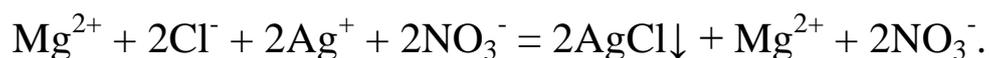


2. Определяют растворимость каждого из веществ с помощью таблицы растворимости (в данном случае нерастворимое вещество – хлорид серебра).

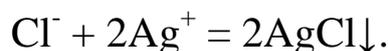
3. Записывают уравнения диссоциации растворимых в воде исходных веществ и продуктов реакции:



4. Записывают полное ионное уравнение реакции

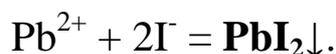
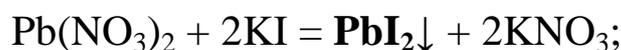


5. Составляют сокращенное ионное уравнение, сокращая одинаковые ионы с обеих сторон:

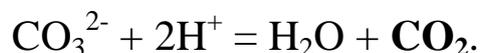


Условия необратимости реакций ионного обмена

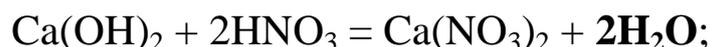
1. Если образуется осадок:



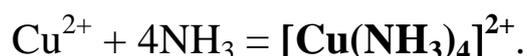
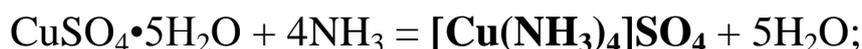
2. Если выделяется газ:



3. Если образуется малодиссоциированное вещество (H_2O):



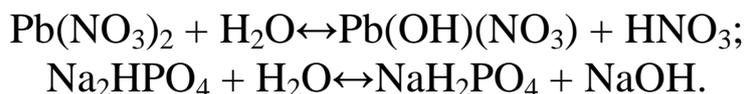
4. Если образуются комплексные соединения (малодиссоциированные комплексные ионы):



В тех случаях, когда нет ионов, которые могут связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений или комплексных ионов реакции обмена обратимы.

Гидролиз солей

Гидролиз – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением pH раствора. Большинство реакций гидролиза обратимы:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:

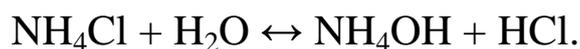


Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

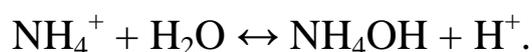
Способность солей подвергаться гидролизу зависит как от свойств ионов, образующих соль, так и от внешних факторов. Все соли по способности к гидролизу можно разделить на 4 типа:

I. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr, K₂SO₄, NaClO₄, BaCl₂, Ca(NO₃)₂) гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7). Практически не гидролизуются также и труднорастворимые соли (CaCO₃, Mg₃(PO₄)₂) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

II. Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:



В ионной форме:

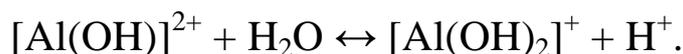
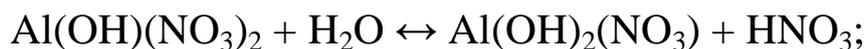


Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

1 ступень:



2 ступень:

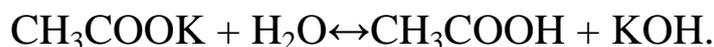


3 ступень:

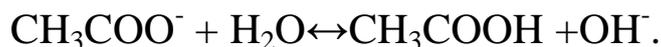


Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй ступени и совсем слабо – по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода, процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры. (В этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени). При гидролизе по катиону реакция раствора кислая $\text{pH} < 7$.

III. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой гидролизуются по аниону:

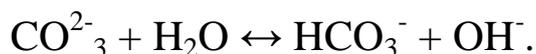
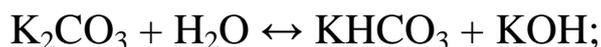


В ионной форме:

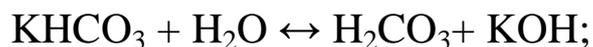


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 степень:

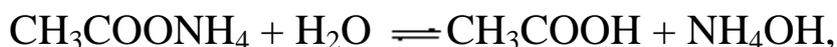


2 степень:

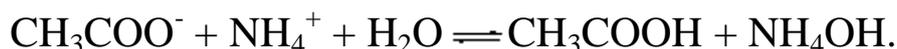


Первая степень гидролиза протекает в значительной степени, а вторая – слабо, о чем свидетельствует рН раствора карбоната и гидрокарбоната калия. Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз по второй ступени. Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

IV Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону:



или в ионной форме:



Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, то есть от их констант диссоциации ($K_{\text{дис}}$). Если $K_{(\text{основания})} > K_{(\text{кислоты})}$, то $\text{pH} > 7$; если $K_{(\text{основания})} < K_{(\text{кислоты})}$, то $\text{pH} < 7$.

В случае гидролиза $\text{CH}_3\text{COONH}_4$: $K_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $K_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной ($\text{pH} = 7-8$). Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо:

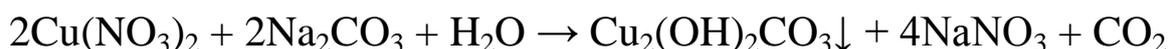


Поэтому сульфид алюминия не может существовать в водных растворах, может быть получен только «сухим способом», например, из элементов при высокой температуре:

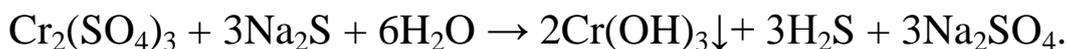
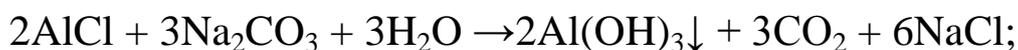


Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом

К числу таких реакций относятся взаимодействия солей двухвалентных катионов (кроме Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающиеся образованием осадков менее растворимых основных карбонатов:



Реакции взаимодействия солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:



Количественные характеристики реакции гидролиза

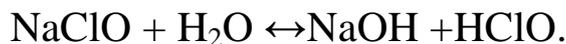
Как и процесс диссоциации, гидролиз можно охарактеризовать степенью гидролиза и константой гидролиза.

Степень гидролиза ($\alpha_{\text{гидр.}}$) – отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных молекул (выражается в процентах или долях):

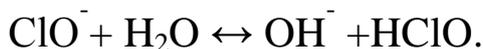
$$\alpha_{\text{гидр.}} = ([\text{C}]_{\text{гидр.}} / [\text{C}]_{\text{раств.}}) \cdot 100 \%$$

Степень гидролиза зависит от химической природы образующейся при гидролизе кислоты (основания) и будет тем больше, чем слабее кислота (основание) (в определенных равных условиях).

Рассмотрим соль гипохлорит натрия, образованную сильным основанием и слабой кислотой:



В ионной форме уравнение запишем:



Константа равновесия данной обратимой реакции равна:

$$K_p = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Вода – очень слабый электролит, ее равновесную концентрацию можно считать константой. В результате перемножения двух констант получается новая константа – константа гидролиза соли.

$$K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_\Gamma,$$

$$K_\Gamma = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}.$$

Применим выражение константы диссоциации воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ и } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w,$$

тогда

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+].$$

Константа диссоциации HClO равна:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]}.$$

Запишем выражение для константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{[HClO]K_{H_2O}}{[ClO^-][H^+]}$$

или

$$K_{\bar{A}} = \frac{K_W}{K_{\text{дис}HClO}}$$

В общем случае при гидролизе по аниону:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_a}$$

где K_a – константа диссоциации кислоты.

При гидролизе по катиону:

$$K_{\bar{A}} = \frac{K_W}{K_b}$$

где K_b – константа диссоциации основания.

При гидролизе и по катиону, и по аниону:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_a K_b}$$

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$\alpha_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}$$

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются «растворы»?
2. Какие растворы называются истинными?
3. Сформулируйте определение «растворимость вещества».
4. Какие способы выражения концентрации раствора вы знаете?
5. Дайте определение массовой доли растворенного вещества.
6. Дайте определение молярной концентрации.
7. Дайте определение моляльной концентрации.
8. Дайте определение мольной концентрации эквивалента.

Дайте определение «нормальности».

9. Дайте определение первого закона Рауля.
10. Дайте определение второго закона Рауля.
11. Какие вещества называются неэлектролитами?
12. Какие вещества называются электролитами?
13. Какой процесс называется осмосом?
14. Каковы основные положения теории электролитической диссоциации?
15. Дайте определение понятию «рН растворов».
16. Дайте определение понятию «произведение растворимости».
17. Какой процесс называется гидролиз солей?

4.2. Окислительно-восстановительные процессы

Реакции, идущие с изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР).

Степень окисления – это заряд, который имел бы атом, если бы все образованные им полярные связи в молекуле были ионными. Если связи действительно ионные, то степень окисления совпадает с зарядом элементарного иона, например K^+F^- . Если не все связи ионные, то степень окисления – это условное понятие.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью – положительные.

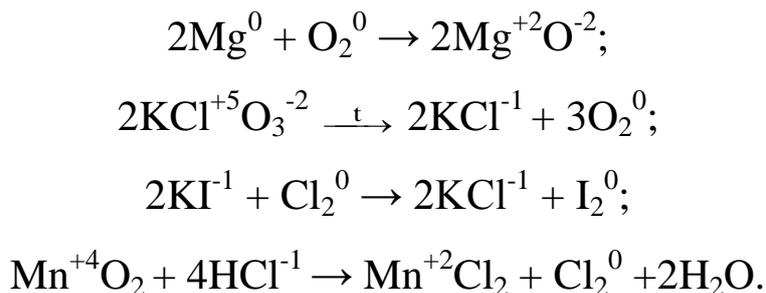
Расчет степени окисления

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

- Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).
- Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
- Постоянную степень окисления имеют атомы щелочных металлов (+1), щелочно-земельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов $NaNH_2$, CaH_2 и других, где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме фторида кислорода – F_2O , пероксидов, надоксидов и озонидов).

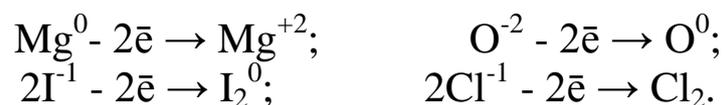
Оксид ванадия (V)	V_2O_5	$V_2^{+5}O_5^{-2}$
Аммиак	NH_3	$N^{-3}H_3^{+1}$
Тетраборат натрия	$Na_2B_4O_7$	$Na_2^{+1}B_4^{+3}O_7^{-2}$
Гидрофосфат калия	K_2HPO_4	$K_2^{+1}H^{+1}P^{+5}O_4^{-2}$
Дихромат натрия	$Na_2Cr_2O_7$	$Na_2^{+1}Cr_2^{+6}O_7^{-2}$
Пероксид натрия	Na_2O_2	$Na_2^{+1}O_2^{-1}$
Озонид калия	KO_3	$K^{+1}O_3^{-1/3}$

Рассмотрим примеры окислительно-восстановительных реакций:



В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим¹⁴.

Процесс отдачи электронов называется **окисление**. При окислении степень окисления повышается. Атом, молекула или ион, отдающие электроны, являются **восстановителем**. Восстановитель в процессе реакции окисляется. Для приведенных примеров восстановители:



Процесс присоединения электронов называется **восстановление**. При восстановлении степень окисления понижается. Атом, молекула или ион, принимающие электроны, являются **окислителем**. Окислитель в процессе реакции восстанавливается. В наших примерах окислители:



Соединения, содержащие атомы элементов с **максимальной степенью окисления**, могут быть только окислителями за счет этих атомов, так как они способны только принимать электроны.

Соединения, содержащие атомы элементов с **минимальной степенью окисления**, могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому что

¹⁴Рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому. Однако для составления уравнений ОВР не имеет существенного значения, какая связь при этом образуется – ионная или ковалентная. Поэтому для простоты будем говорить о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами.

Важнейшие восстановители и окислители представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Примеры окислителей и восстановителей

<i>Восстановитель</i>		<i>Окислитель</i>	
Металлы	Na, Ca, Zn	Галогены	F ₂ ; Cl ₂ ; I ₂ ; Br ₂
Водород, углерод	H ₂ ; C	Перманганаты	KMnO ₄
Оксид углерода (II)	CO	Манганаты	K ₂ MnO ₄
Сероводород	H ₂ S	Оксид марганца (IV)	MnO ₂
Оксид серы (IV)	SO ₂	Дихроматы	K ₂ Cr ₂ O ₇
Сернистая кислота и ее соли	H ₂ SO ₃ Na ₂ SO ₃	Хроматы	K ₂ CrO ₄
Галогеноводороды	HCl; HBr; HI	Азотная кислота	HNO ₃
Катионы металлов в низших степенях окисления:	SnCl ₂ , FeCl ₂ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃	Серная кислота	H ₂ SO ₄ конц.
Азотистая кислота	HNO ₂	Оксид свинца (IV)	PbO ₂
Аммиак	NH ₃	Пероксид водорода	H ₂ O ₂
Гидразин	NH ₂ NH ₂	Моноадсерная кислота	H ₂ SO ₅
Катод при электролизе		Двуадсерная кислот	H ₂ S ₂ O ₈
		Катионы металлов в высших степенях окисления:	FeCl ₃
		Хлорат калия	TiCl ₃ ,
		Анод при электролизе	Au(CNS) ₃
			KClO ₃

Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями, и восстановителями в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют, и от условий реакции. Так, типичный окислитель пероксид водорода при взаимодействии в кислой среде с перманганатом калия оказывается восстановителем:



а типичный восстановитель сульфит натрия окисляет сульфиды щелочных металлов:



Кроме того, восстановители, включающие атомы в низшей степени окисления, могут быть окислителями за счёт другого элемента.

Например, типичный восстановитель аммиак может окислять щелочные металлы за счет атомов водорода:



Составление уравнений ОВР

Окислительно-восстановительные реакции описываются уравнениями реакций, которые отображают количества веществ, вступивших во взаимодействие, и получившихся продуктов. Для составления уравнений ОВР используют или *метод электронного баланса* (метод схем), или *электронно-ионного баланса* (метод полуреакций).

Метод электронного баланса более универсален, так как позволяет устанавливать стехиометрические отношения в ОВР в любых гомо- и гетерогенных системах.

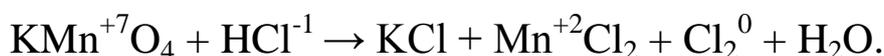
Метод электронного баланса – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем, равно числу электронов, получаемых окислителем.

Уравнение составляется в несколько стадий.

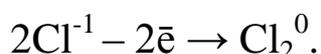
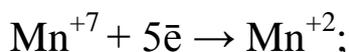
1. Записывают схему реакции:



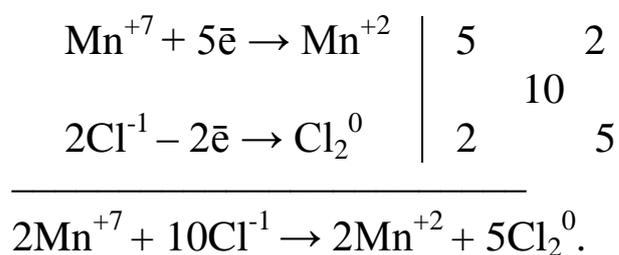
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, изменяющих степень окисления:



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления, и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем:



4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



5. Подбирают коэффициенты для остальных участников реакции:



Для подбора коэффициентов уравнений реакций, протекающих в водных растворах, предпочтительнее метод полуреакций.

- Во-первых, он позволяет опустить операции определения степени окисления элементов.
- Во-вторых, в процессе его использования сразу получается сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции.
- В-третьих, по уравнению полуреакций удастся установить влияние среды на характер процесса.
- Кроме того, при составлении электронно-ионного баланса оперируют ионами, реально существующими в водном растворе, в отличие от метода электронного баланса, который имеет дело с гипотетическими частицами типа Mn^{+7} , Cr^{+6} .

Метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций). В этом методе рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учетом характера среды (кислая, щелочная или нейтральная), в которой протекает реакция. При составлении уравнений процессов окисления и восстановления для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (*если среда кислая*), или молекулы воды и гидроксид-ионы (*если среда щелочная*). Соответственно и в получаемых продуктах в правой части электронно-ионного уравнения будут находиться ионы водорода и молекулы воды (кислая среда) или гидроксид-ионы и молекулы воды (щелочная среда).

То есть при написании электронно-ионных уравнений нужно исходить из состава ионов, действительно имеющих в растворе. Кроме того, как и при составлении сокращенных ионных уравнений, вещества малодиссоциирующие, плохо растворимые или выделяющиеся в виде газа следует писать в молекулярной форме.

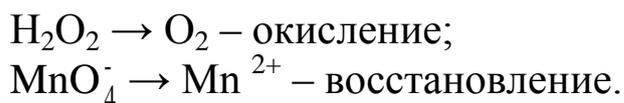
Рассмотрим для примера следующую реакцию:



При нахождении стехиометрических коэффициентов уравнения окислительно-восстановительного процесса нужно выполнить следующие операции.

1. Определить окислитель и восстановитель среди реагирующих веществ. В нашем примере окислитель – KMnO_4 , восстановитель – H_2O_2 и продукты их взаимодействия Mn^{2+} и O_2 .

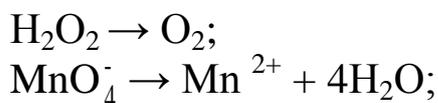
2. Выписать схемы полуреакций:



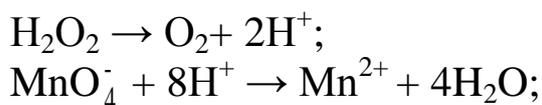
3. Уравнять схемы:

а) по элементу, меняющему степень окисления (в нашем примере этого не требуется);

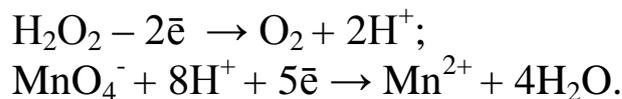
б) по кислороду, добавляя его там, где нужно в виде молекул воды, если реакция протекает в кислой среде, и в виде гидроксид-иона, если реакция протекает в щелочной среде:



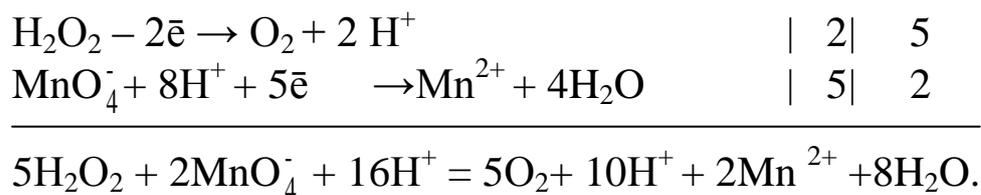
в) по водороду, добавляя его в виде ионов водорода, если реакция протекает в кислой среде, и в виде молекул воды, если реакция протекает в щелочной среде если:



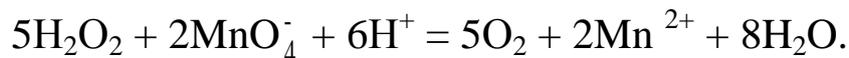
г) по суммарному заряду ионов, добавляя или отнимая нужное число электронов:



4. Учитывая закон электронейтральности, уравнять число отданных и принятых электронов и суммировать отдельно левые и правые части полуреакций:



Сокращая, получим уравнение данного редокс-процесса в ионном виде:



5. Перейти к молекулярному виду уравнения, добавляя катионы и анионы, остающиеся в результате реакции без изменения, то есть ионы-солеобразователи (в нашем примере ионы K^+ и SO_4^{2-}):



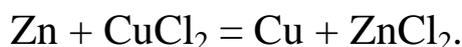
Рассмотрим еще один пример – процесс окисления пирита концентрированной азотной кислотой.

1. Определим окислитель и восстановитель среди реагирующих веществ. В нашем примере окислитель – HNO_3 , восстановитель – FeS_2 . Определим продукты реакции. Азотная кислота HNO_3 является сильным окислителем, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{6+} , а железо – до Fe^{3+} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO :



Классификация окислительно-восстановительных реакций

1. *Межмолекулярные* ОВР – окислитель и восстановитель находятся в разных молекулах:



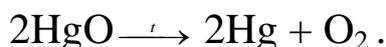
Разновидностью межмолекулярных реакций, являются реакции, в которых окислитель или восстановитель выполняет дополнительные функции, например, создает среду:



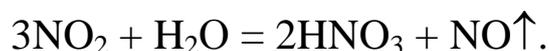
или



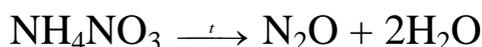
2. *Внутримолекулярные* ОВР – это реакции, при которых происходит изменение степени окисления разных атомов в одном и том же веществе. Чаще это реакции термического разложения вещества:



3. *Диспропорционирование (дисмутация)* – это реакции, при которых идет одновременно повышение и понижение степени окисления одного и того же элемента. Эти реакции возможны в тех случаях, когда переход атома в состояние с большей степенью окисления требует меньше энергетических затрат, чем выделяется энергии при переходе его в состояние с меньшей степенью окисления:



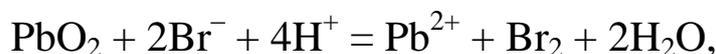
4. Процессы *контрпропорционирования* (коммутации) – в роли и окислителя, и восстановителя выступает один и тот же элемент, но в разных степенях окисления, а продуктом является соединение, содержащее этот элемент в промежуточной степени окисления.



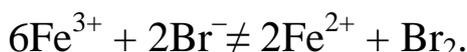
(N^{+5} – окислитель, N^{-3} – восстановитель).

Критерий протекания окислительно-восстановительных реакций. Электродный потенциал

Известно, что не всякий окислитель в состоянии окислить данную восстановленную форму. Так, диоксид свинца PbO_2 легко окисляет бромид-ион в кислой среде по реакции



тогда как реакция окисления бромид-иона катионом железа (III) не протекает:



Различные окислители могут сильно отличаться друг от друга по своей окислительной способности. Аналогичный вывод справедлив и по отношению к восстановителям.

Условие протекания окислительно-восстановительной реакции, как и любой другой реакции при постоянном давлении, отрицательное значение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$).

Мерой окислительно-восстановительной способности вещества служит *окислительно-восстановительный потенциал*.

Рассмотрим системы металл–растворитель и металл–электролит. В этих гетерогенных системах в зависимости от природы металла и электролита возможен переход ионов металла в раствор или ионов металла из раствора на поверхность металла. Эти процессы определяются отношением энтальпии отрыва иона от кристаллической решетки металла ($\Delta H_{\text{реш.}}$) и энтальпии сольватации этого иона $\text{M}^{n+}_{\text{solv}}$ ($\Delta H_{\text{solv.}}$). В результате на фазовой границе «металл–электролит» устанавливается равновесие:



Если концентрация ионов металла в растворе меньше равновесной, то при погружении металла в раствор равновесие смещается вправо, что приводит к отрицательному заряду на металле по отношению к раствору. Если малоактивный металл погружен в раствор соли с концентрацией больше равновесной, то происходит переход ионов из раствора на металл, заряженный положительно (рис. 39). В любом случае возникает двойной электрический слой и появляется разность электрических потенциалов, или гальвани-потенциал (E).

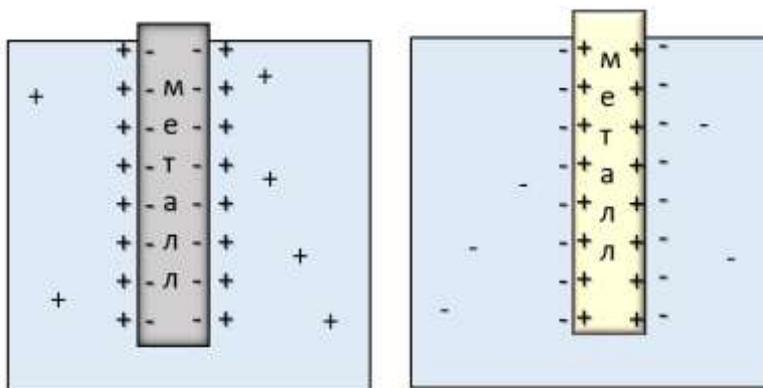


Рисунок 39 – Схема двойного электрического слоя на границе металл-раствор

Система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита, называется электродом, то есть **электроды – это системы из двух токопроводящих тел – проводников 1 и 2 рода.**

Абсолютное значение разности потенциалов на границе двух фаз разной природы металл-электролит измерить нельзя, однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов.

Значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран водородный в стандартных условиях (рис. 40). Его устройство таково: платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\text{pH}=0$), обдувается струей газообразного водорода под давлением **101,325** кПа и при температуре **298** К.

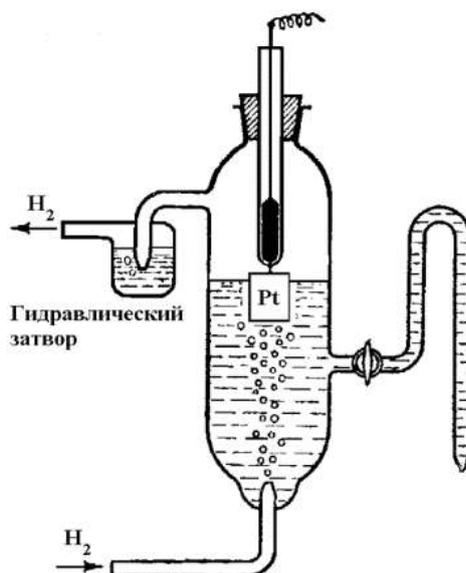
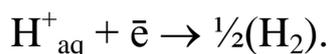


Рисунок 40 – Газовый водородный электрод

Потенциал электрода при таких условиях называется стандартным и обозначается $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$. Стандартный водородный потенциал условно принят равным нулю:

$$E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.$$

Процесс, происходящий на платиновой пластинке:



Платиновая чернь адсорбирует водород, который электрохимически взаимодействует с H^+ по уравнению:



Система из двух электродов с разными потенциалами, соединенных электролитом, называется **гальваническим элементом**. Собрав гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода и любого другого электрода (рис.41), и, измерив разность потенциалов (ΔE), можно вычислить стандартный потенциал любого электрода.

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}}.$$

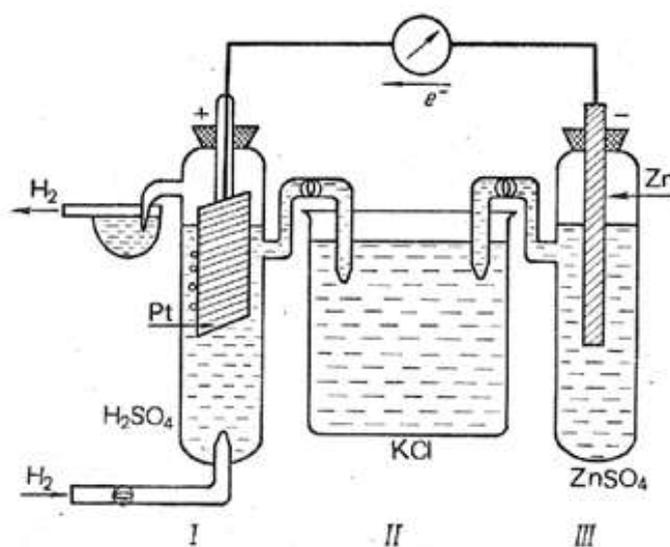


Рисунок 41 – Схема измерения стандартного электродного потенциала относительно водородного электрода

Например, опыт показывает, что ΔE гальванического элемента, составленного из водородного электрода и цинкового электрода (цинковая пластинка в растворе сульфата цинка) в стандартных условиях равна 0,76 В. Рассчитаем значение стандартного электродного потенциала для полуреакции: $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$.

ЭДС гальванического элемента равен разности потенциалов окисленной и восстановленной формы.

В нашем примере Zn является восстановителем. В результате электрохимической реакции он отдает электроны, переходит в раствор в виде иона Zn^{2+} , а избыток электронов по проводнику переходит на платиновую пластинку водородного электрода, где окисленная форма – H^+ , принимая электроны, восстанавливается до H^0 . Тогда:

$$\Delta E^0 = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0;$$

$$0,76 = 0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0;$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0 - 0,76 = -0,76 \text{ В.}$$

Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «-», а знак «+» имеют стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями по отношению к водороду.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют *ряд стандартных электродных потенциалов металлов*: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства металлов:

1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду после него.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, то есть находящиеся в ряду левее водорода, способны вытеснять водород из растворов кислот.

Как и в случае определения значения E° металлов, значения E° неметаллов измеряются при температуре 298 К и при активности всех частиц, участвующих в равновесии, равной 1 моль/л.

Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления. ОВР идет самопроизвольно, если у предполагаемого окислителя E^0 больше, чем у предполагаемого восстановителя, то есть

$$\Delta E > 0.$$

Значение разности гальванических потенциалов связано со значением изменения изобарно-изотермического потенциала окислительно-восстановительной реакции связаны уравнением

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

где F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, n – количество электронов в ОВР, моль:

$$\Delta G = -nF(E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}).$$

Для ОВР, как для любой реакции:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

где K – константа равновесия обратимой реакции.

Тогда

$$-RT \ln K = -nFE^\circ, \ln K = nFE^\circ/RT, K = \exp(nFE^\circ/RT).$$

Факторы, влияющие на значение электродного потенциала

Электродные потенциалы не являются неизменными, они зависят от активности окисленной и восстановленной форм вещества, температуры, природы растворителя, рН среды.

1. *Природа электрода и электролита* (включая природу растворителя). Далее мы будем подробно разбирать окислительно-восстановительные свойства разных веществ, а пока – лишь некоторые соображения на простейшем примере равновесия металла с раствором его соли:



На первый взгляд может показаться, что этот процесс аналогичен процессу ионизации атома: $M_{(г)} = M_{(г)}^{n+} + n\bar{e}$. Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется потенциалом ионизации I . Чем ниже I и чем ниже E , тем легче металл отдает электроны, тем более сильным восстановителем он является. Но все же потенциал ионизации и электродный потенциал – это разные величины, они соответствуют разным процессам. В первом случае ион образуется из обособленного (газообразного) атома, а во втором – атомы связаны в твердое тело. Для получения свободных атомов из твердого металла нужно затратить энергию атомизации. Чем она больше, тем менее активен металл. Ион тоже в первом случае – газообразный, во втором – сольватированный. При сольватации выделяется большая энергия, поэтому с увеличением $\Delta H_{\text{сольв}}$ восстановительные свойства усиливаются. Наконец, и электроны в первом случае газообразные, а во втором – связаны в металле, и их энергии отличаются на работу выхода электрона. Таким образом, электродные потенциалы металлов зависят не только от атомных свойств, но и от прочности связи атомов и электронов в простом веществе, от энергии сольватации. Если электрод инертный (не расходуется и не образуется, как Pt в водородном электроде), то его природа не влияет на *равновесный* потенциал, но влияет на *скорость* установления равновесия, поэтому часто вместо термина «электродный потенциал» употребляют «окислительно-восстановительный потенциал» или «редокс-потенциал».

2. *Концентрации или парциальные давления окисленной и восстановленной форм.* По принципу Ле Шателье качественно ясно: чем выше концентрация окисленной формы и чем ниже концентрация восстановленной, тем сильнее эта система притягивает электроны, то есть, тем выше E .

Зависимость электродного потенциала от концентрации ионов и температуры, выражает уравнение Нернста для отдельного электрода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где R и T – газовая постоянная и температура; n – число электронов, передаваемых в электродной реакции; $[Ox]$ – концентрация (точнее, активность) или давление окисленной формы в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту (причем здесь учитывается не только сам окислитель, но вообще все реагенты, стоящие в одной стороне уравнения с окислителем); $[Red]$ – то же для восстановленной формы; E^0 – стандартный электродный потенциал.

Для металлического электрода:

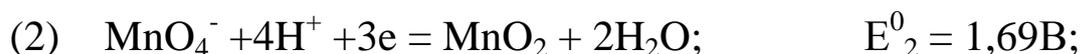
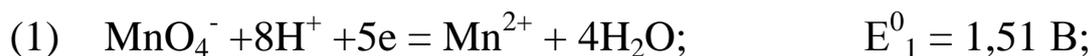
$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}].$$

Перейдя от натурального логарифма к десятичному и подставив численные значения F , R и $T=298K$, получим удобную для расчетов форму уравнения Нернста при этой температуре:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Условились записывать уравнение Нернста таким образом: под знаком логарифма в числителе стоит окисленная форма реагента, в знаменателе – восстановленная.

3. *Значение pH влияет на величину ΔE .* В водных растворах концентрация ионов водорода меняется в очень широких пределах – от нескольких моль/л (в кислых растворах) до 10^{-14} моль/л (в щелочных), то есть на 14 порядков. Поэтому, если в ОВР образуются или расходуются ионы водорода или гидроксид-ионы, то pH очень сильно влияет на направление таких реакций. Рассмотрим на примере трех вариантов восстановления перманганата.



$$E_1 = E_1^0 + (0,059/5)\lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]);$$

$$E_1 = 1,51 + (0,059/5)\lg([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]) - (8 \cdot 0,059/5)\text{pH}.$$

Если принять стандартными все концентрации, кроме pH, то:

$$E_1 = 1,51 - 0,095 \cdot \text{pH}.$$

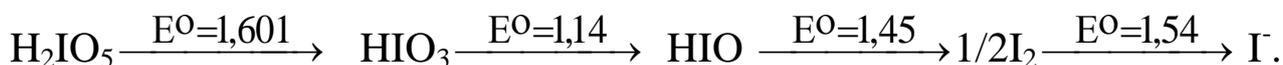
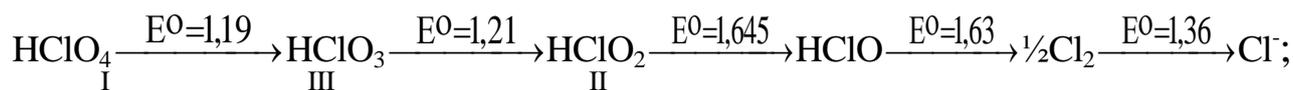
При pH = 7 это дает 0,85 В. Аналогично $E_2 = 1,69 - 0,079\text{pH}$, при pH = 7 получается 1,14 В, а при pH = 14 это дает 0,59 В.

Только у третьей системы потенциал не зависит от pH (в полуреакции не участвуют ни ионы водорода, ни гидроксид-ионы), а у двух других он резко падает с ростом pH. Следовательно, окислительные свойства перманганата сильнее всего выражены в кислой среде, а в щелочной его труднее восстановить, и наоборот, соединения низших степеней окисления легче окислить. Система 3 является самым слабым окислителем и по потенциалу, и по числу принимаемых электронов. Поэтому третий вариант восстановления реализуется только в сильно щелочной среде, где получается $E_3 > E_2$, и только при недостатке восстановителя. Если же восстановителя достаточно, то будет идти процесс 2. Процесс 2 по потенциалу предпочтительнее, чем 1, но уступает по числу электронов.

4. *Влияние температуры* также видно из уравнения Нернста.

Формы представления стандартных электродных потенциалов в виде диаграмм Латимера

Если элемент в соединениях проявляет разные степени окисления, все возможные переходы можно охарактеризовать *диаграммами Латимера*. Диаграммы Латимера обобщают данные об окислительно-восстановительных свойствах соединений элементов. Так, для соединений галогенов возможны превращения:



Соединение проявляет выраженную способность к диспропорционированию, если E^0 справа $> E^0$ слева.

Зная значения E^0 для соединений с элементом с разными степенями окисления, используя закон Гесса, нетрудно рассчитать недостающее значение. Действительно: $\Delta G_{\text{реакции}} = -nFE$.

Для перехода $\text{HClO}_4 \xrightarrow{E^0=X} \text{HClO}_2$ (III),

$$\Delta G_{\text{III}} = \Delta G_{\text{I}} + \Delta G_{\text{II}} = n_{\text{I}}FE_{\text{I}}^0 + n_{\text{II}}FE_{\text{II}}^0 = n_{\text{III}}FE_{\text{III}}^0.$$

Тогда

$$E_{\text{III}}^0 = (n_{\text{I}}E_{\text{I}}^0 + n_{\text{II}}E_{\text{II}}^0)/n_{\text{III}},$$

или

$$E_{\text{ClO}_4/\text{ClO}_2}^0 = (2 \cdot 1,19 + 2 \cdot 1,21)/4 = 1,20.$$

Нетрудно рассчитать, что

$$E_{\text{ClO}_3/\text{Cl}^-}^0 = (2 \cdot 1,21 + 2 \cdot 1,645 + 1,63 + 1,36)/6 = 1,45.$$

Превращения энергии в электрохимических системах

При осуществлении Ох-Red процесса таким образом, чтобы окисление и восстановление протекали отдельно (как в гальваническом элементе) в системе возникает электрический ток.

Гальванические элементы применяются как химические источники тока (ХИТ), а также для измерения потенциалов – в аналитических целях и в научных исследованиях (потенциометрия).

Гальванический элемент (рис. 42) представляет собой единую замкнутую систему двух или более полуэлементов. Она состоит из проводников первого (металлы) и второго (раствор электролита) ро-

да, находящихся в контакте друг с другом. На границе раздела проводников разного рода создаются скачки потенциалов, в результате возникает электрический ток.

В данном примере первый полуэлемент состоит из цинкового электрода, помещенного в раствор сульфата цинка, а второй полуэлемент – из медного электрода в растворе сульфата меди. Два электрода соединены проводником первого рода, а растворы – солевым мостиком (раствором сильного электролита). Цинковый электрод отрицательный, то есть служит источником электронов, которые идут по внешней цепи к медному электроду, где восстанавливаются ионы меди. Цинк окисляется, и его ионы переходят в раствор, ионы меди восстанавливаются, и медь осаждается на пластинке. В результате раствор вблизи цинка приобретает положительный заряд, а вблизи меди – отрицательный, поэтому в электролите катионы идут к меди, анионы – к цинку:

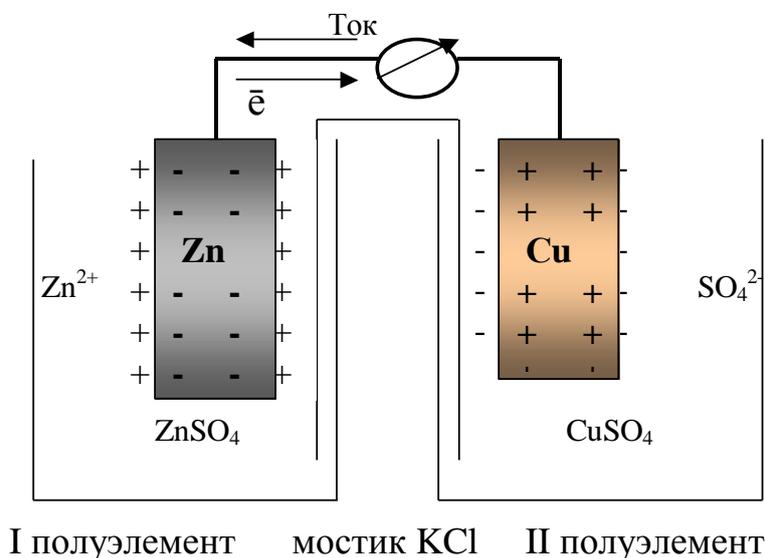
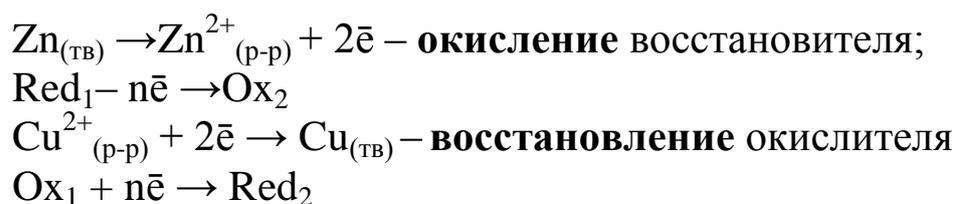


Рисунок 42 – Схема медно-цинкового гальванического элемента Даниэля-Якоби

Электрод, на котором идет окисление, называется анодом, а где идет восстановление – катодом. В гальваническом элементе анод –

источник электронов, то есть имеет отрицательный знак, катод – положительный.

Условились записывать схему гальванического элемента следующим образом:



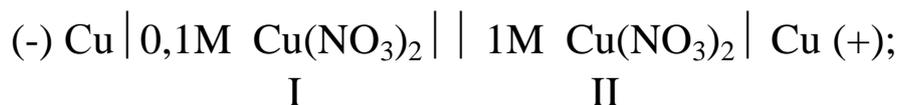
Первым, со знаком минус, записывается электрод с менее положительным потенциалом, т. е. анод. Вертикальная черта означает границу раздела «электрод-электролит», двойная черта – границу разных электролитов.

В гальваническом элементе за счет убыли энергии Гиббса совершается электрическая работа, то есть химическая энергия превращается в электрическую.

Электродвижущая сила гальванического элемента измеряется в равновесных условиях и равна разности равновесных потенциалов:

$$\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}.$$

Концентрационный гальванический элемент работает за счет разности концентраций (активностей) двух растворов электролитов. Например,



$$E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}.$$

$$E_{\text{I}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + RT/nF \ln[\text{Cu}^{2+}_{\text{I}}] = 0,34 + 0,029 \lg 0,1 = 0,34 - 0,029 = 0,311 \text{ Red};$$

$$E_{\text{II}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + RT/nF \ln[\text{Cu}^{2+}_{\text{II}}] = 0,34 + 0,029 \lg 1 = 0,34 \text{ Ox};$$

$$E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = 0,34 - 0,311 = 0,029 \text{ В}$$

или

$$E = RT/nF \ln[\text{Cu}^{2+}_{\text{II}}] / [\text{Cu}^{2+}_{\text{I}}] = 0,029 \lg 10 = 0,029.$$

Виды химических источников тока

1. Первичные элементы – после израсходования активных веществ выбрасываются, так как зарядка неэффективна.

Например, марганцево-цинковый элемент Лекланше:



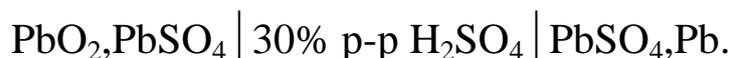
Анодный процесс: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$.

Катодный процесс: $\text{NH}_4^+ + e + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{HMnO}_2 + \text{NH}_3$.

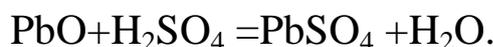
Суммарно: $\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{HMnO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{ZnCl}_2$.

2. Вторичные (перезаряжаемые) элементы – **аккумуляторы**.

После израсходования активных веществ могут быть опять заряжены от внешнего источника постоянного тока, то есть можно провести обратный процесс (разновидность электролиза). Например, свинцовый аккумулятор:



Разрядка:



Зарядка – через аккумулятор пропускают постоянный ток:

Катод (–) восстановление: $\text{PbSO}_4 + 2 \bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Анод (+) окисление: $\text{PbSO}_4 - 2 \bar{e} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2$;

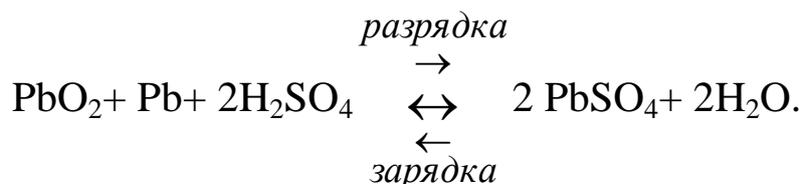
далее $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Работа аккумулятора:

Анод (–) окисление: $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + 2 \bar{e} + 2\text{H}^+$.

Катод (+) восстановление: $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2 \bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Общее уравнение:

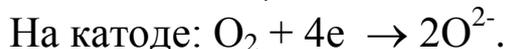
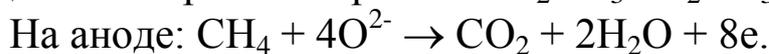


3. Топливные элементы – это химические источники тока (ХИТ), в которые можно непрерывно подавать восстановитель и

окислитель, обычно в виде газов при повышенных температурах. Например,



(или вместо Pt – $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ – полупроводниковый электрод, а вместо твёрдого электролита – расплав $\text{K}_2\text{CO}_3+\text{Li}_2\text{CO}_3$).



Суммарно: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, что равносильно сжиганию топлива, но с прямой выработкой электроэнергии, без горелок, котлов, турбин и генераторов.

Электролиз

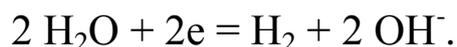
Электролиз (буквально – разложение электричеством) – электрохимический процесс, наблюдаемый при прохождении постоянного электрического тока через электролиты. При электролизе на электродах непрерывно протекают окислительно-восстановительные процессы; на катоде – процесс восстановления, на аноде – окисления. Продукты этих реакций или выделяются на электродах, или вступают во вторичные реакции (взаимодействуют между собой, с молекулами растворителя или с веществом электрода), или накапливаются в растворе у электродов. Это необязательно разложение, может быть и получение более сложных веществ (электросинтез), и перенос вещества с одного электрода на другой (для нанесения покрытий, очистки).

На характер электродных процессов при электролизе большое влияние оказывает состав электролита. В частности, электролиз расплава и раствора одного и того же вещества часто протекает различно из-за конкурирующего влияния частиц растворителя.

Так, при электролизе расплава соли на катоде выделяется соответствующий металл, а при электролизе ее раствора процесс на катоде может протекать по-разному. В нейтральном растворе, если потенциал металла более положителен, чем потенциал воды ($E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}$), выделяется металл, например, медь:



Если потенциал металла более отрицателен, как в случае натрия ($E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ В}$), то выделяется водород:



Если потенциал металла близок к величине $-0,41 \text{ В}$ (это металлы, расположенные в ряду напряжений между Mn и H_2), то в зависимости от концентрации раствора, его температуры и силы тока возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; нередко наблюдается совместное их выделение.

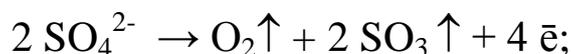
В кислой среде, за счет возрастания потенциала водородной пары, не только становится термодинамически более обусловленным процесс выделения водорода, но и механизм его выделения становится другим:



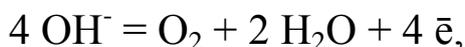
Итак, на катоде в водных растворах термодинамически выгодно восстановление только тех металлов, которые в ряду напряжений стоят после водорода: имеющих $E^\circ > 0$ (если раствор кислый) или $E^\circ > -0,41 \text{ В}$ (в нейтральном растворе). На практике, благодаря перенапряжению водорода, удается восстановить даже цинк ($E^\circ = -0,76 \text{ В}$), хотя параллельно выделяется и водород. Но щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий, у которых самые низкие E° , из водного раствора не получают. Вместо них на катоде выделяется H_2 .

При рассмотрении анодных процессов необходимо учитывать природу анода. Аноды бывают нерастворимые (уголь, графит, платина) и растворимые (металл, например, Co , Ni , Cu , Zn и т. д.).

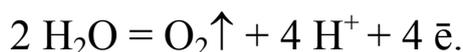
На инертном аноде при электролизе расплавов разряжается анион соли:



При электролизе водных растворов кислородсодержащих и фторводородной кислот и их солей происходит окисление частиц воды. В щелочной среде гидроксид-ионов:



а в кислой и нейтральной – молекул воды:



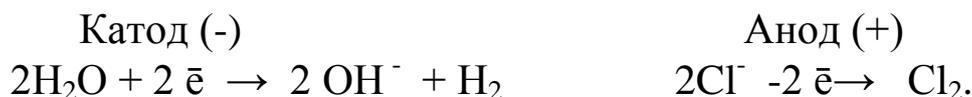
Это объясняется тем, что потенциал окисления H_2O ($E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В}$) значительно ниже, чем анионов указанных веществ. Например, потенциал окисления SO_4^{2-} ($2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e}$) равен 2,01 В.

Напротив, бескислородные анионы (S^{2-} , Br^- и др.) имеют потенциал окисления менее положительный, чем у воды, и поэтому разряжаются на аноде не только при электролизе в расплаве, но и в водном растворе, если раствор достаточно концентрированный. (В разбавленном растворе, например, хлорида натрия, на аноде вместо хлорид-ионов окисляются молекулы воды.)

При применении растворимого анода на нем обычно происходит растворение металла, то есть, переход ионов металла (анода) в раствор. Используя в качестве растворимого анода металл с примесями, можно провести его электролитическую очистку. При этом чистый металл выделяется на катоде, а примеси, освобождающиеся при растворении анода, или остаются в растворе, или оседают на дно ячейки.

Пример 1. Электролиз раствора хлорида натрия

Натрий в электрохимическом ряду стоит до водорода, поэтому у катода будет происходить восстановление воды и накопление гидроксид-ионов. У анода происходит окисление ионов хлора:



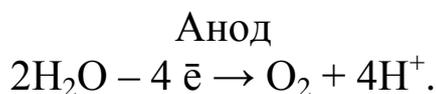
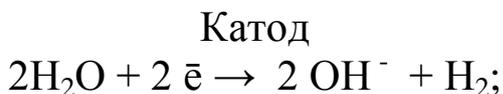
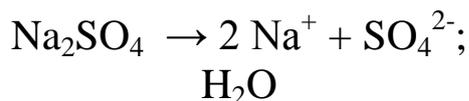
В целом процесс можно выразить уравнением:



Пример 2. Электролиз раствора Na_2SO_4 с нерастворимым анодом

Натрий в ряду напряжений находится левее водорода, поэтому у катода происходит восстановление ионов водорода воды и накопление ионов гидроксида. У анода выделяется кислород за счет электро-

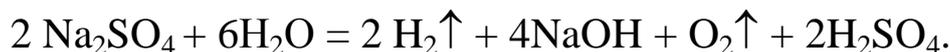
химического окисления воды. Фактически происходит электролиз воды:



У анода образуется раствор кислоты, у катода – раствор щелочи. Если растворы анодного и катодного пространства перемешивать, то вновь образуется сульфат натрия.

Если же анодное и катодное пространство разделить, можно выделить продукты электролиза.

В целом процесс выражается уравнением:



Пример 3. Электролиз раствора CuSO_4 с медным анодом

Процесс сводится к выделению меди на катоде и постепенному растворению анода. Количество сульфата меди в растворе остается неизменным:

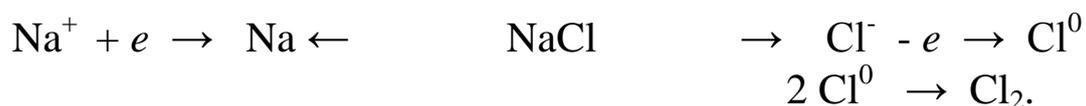


Пример 4. Электролиз расплава хлорида натрия

При электролизе расплавов солей сохраняются закономерности электролиза водных растворов. Однако отсутствие воды сказывается на характере реакций. В расплаве хлорида натрия содержатся ионы Na^+ и Cl^- . При пропускании через него электрического тока ионы Na^+ у катода присоединяют электроны – восстанавливаются до атомов, ионы Cl^- у анода отдают электроны и окисляются до атомов хлора, которые затем образуют молекулы хлора:

Катод

Анод

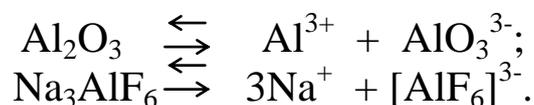


В результате электролиза образуются натрий и хлор:

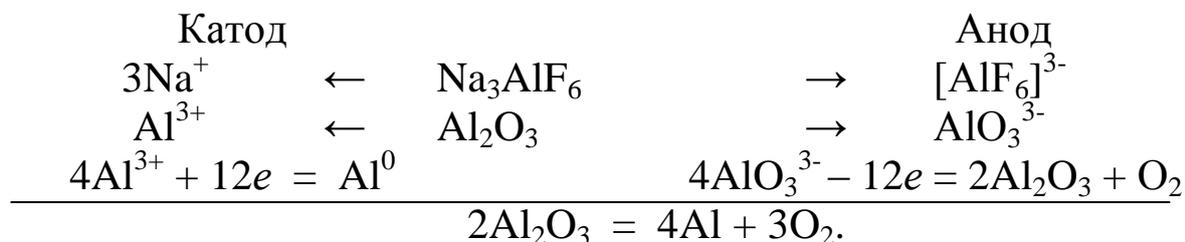


Пример 5. Электролиз расплава смеси оксида алюминия и криолита Na_3AlF_6

В расплаве оксид алюминия Al_2O_3 и криолит Na_3AlF_6 находятся в виде системы:



В ряду напряжений алюминий находится правее натрия (электродный потенциал Al^{3+} больше электродного потенциала Na^+), на катоде восстанавливаются ионы Al^{3+} . Из ионов AlO_3^{3-} и $[\text{AlF}_6]^{3-}$ меньшим электродным потенциалом обладают ионы AlO_3^{3-} , они и окисляются у анода:



Выделяющийся кислород окисляет угольный анод, при этом он выгорает и образуются оксиды углерода (II) и (IV).

Законы электролиза

Протекание первичных катодных и анодных процессов при электролизе подчиняется законам, установленным английским ученым М. Фарадеем (1834).

I. Масса вещества m , выделяемая на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит:

$$m = k \cdot Q, \text{ но } Q = J \cdot \tau,$$

где J – сила тока, А; τ – время пропускания тока, с; k – электрохимический эквивалент, равный количеству вещества (кг), выделяемого при прохождении 1 кулона (Кл) или 1 ампер-секунды (А с) электричества:

$$m = k \cdot J \cdot \tau.$$

II. Массы различных веществ, выделяемые одним и тем же количеством электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам (\mathcal{E}):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}.$$

Для выделения 1 кмоль вещества требуется пропустить через электролит одно и то же количество электричества. Его обозначают буквой F и называют числом Фарадея. $F = 9,65 \cdot 10^7$ Кл. Для 1 моль = $= 9,65 \cdot 10^4$ Кл. Из пропорции

$$\frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{k}{1}$$

можно определить величину электрохимического эквивалента:

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}.$$

Химический эквивалент \mathcal{E} определяют по формуле:

$$\mathcal{E} = M/n,$$

где M – молярная масса, n – изменение заряда иона во время электролиза. Тогда

$$k = \left(\frac{M}{n} \right) \cdot \left(\frac{1}{F} \right).$$

Эта формула является математическим выражением второго закона Фарадея:

Электрохимические эквиваленты различных веществ прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Объединенный закон Фарадея

Масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна силе тока на электродах:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot J \tau,$$

где M – молярная масса вещества, г; n – изменение заряда иона во время электролиза; F – число Фарадея; J – сила тока, А; τ – время пропускания тока.

При проведении электролиза всегда некоторая часть электрической энергии затрачивается на побочные процессы. Важной характеристикой работы установки для проведения электролиза является выход по току ($\eta\%$):

$$\eta\% = \frac{m_{np}}{m_{теор}} \cdot 100\%,$$

где m_{np} – масса фактически выделенного вещества на электроде при электролизе; $m_{теор}$ – масса вещества, которая должна была выделиться в соответствии с законом Фарадея.

Для вычисления выхода по току можно пользоваться и другой формулой:

$$\eta\% = \frac{Q_{теор}}{Q_{np}} \cdot 100\%,$$

где $Q_{теор}$ – количество электричества, необходимое, по закону Фарадея, для выделения данного количества вещества; Q_{np} – количество электричества, практически затраченное на выделение того же количества вещества.

На процесс электролиза существенно влияет плотность тока, то есть величина тока, приходящаяся на единицу рабочей поверхности электрода. Обычно плотность тока i выражают в А/см² или А/дм²:

$$i = \frac{J}{S},$$

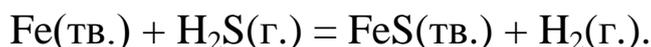
где S – площадь поверхности электрода.

Исходя из этих законов, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

Коррозия металлов

Коррозия – разрушение материалов (металлов, пластмасс, керамики) под влиянием окружающей среды. Мы будем рассматривать только коррозию металлов. По механизму различают электрохимическую и химическую коррозию. Химическая коррозия протекает без участия электролитов при непосредственном контакте металла с окислителем. Примером ее является высокотемпературная газовая коррозия:



Электрохимическая коррозия протекает там, где, кроме металла и окислителя, есть электролит и где есть в контакте друг с другом участки с разными электродными потенциалами (а они есть почти везде). Тогда восстановление и окисление разделены в пространстве и не мешают друг другу, коррозия ускоряется. По сути дела получается гальванический элемент.

Применительно к коррозии сплавов в обычных условиях, электролитами могут быть природные воды, содержащие растворенные соли, технологические среды, пищу.

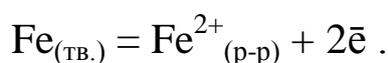
Общие закономерности коррозии металлов

1. Если потенциал металла положительнее кислородного электрода, то коррозия металла невозможна.

2. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода и не возможна с выделением водорода (Cu).

3. Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то коррозия возможна, как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода.

Рассмотрим типичный пример электрохимической коррозии железа в контакте с другим металлом. На границе железа с электролитом устанавливается равновесие:



Электроны, заряжающие поверхность, не дают далеко уйти ионам, а слой ионов не дает подхода окислителю (растворенным молекулам кислорода). Коррозия медленная. Если же есть контакт с металлом, имеющим более высокий потенциал, например, с оловом (поцарапанное луженое железо с консервной банки), то электроны переходят с железа на олово и тем смещают равновесие вправо, катионы уходят в раствор, а на поверхности олова восстанавливается окислитель (например, кислород). В результате железо в контакте с оловом корродирует быстрее, чем без контакта с оловом:

Анод (-) Fe | Fe(OH)₂, H₂O | O₂, H₂O (Sn) (+) Катод

Анодный процесс: Fe = Fe²⁺ + 2 ē.

Катод процесс: O₂ + 4 ē + 2H₂O = 4OH⁻.

Вторичный процесс: Fe²⁺ + 2OH⁻ = Fe(OH)₂.

Если железо находится в контакте с металлом, имеющим более низкий потенциал (например, с цинком), то все наоборот: второй металл корродирует, а на железо перетекают электроны, что затрудняет отрыв его ионов, т. е. окисление железа тормозится. Поэтому цинковое покрытие защищает сталь, даже если оно поцарапано, а оловянное – только если оно не повреждено:

Анод (-) $Zn | Zn(OH)_2, H_2O | O_2, H_2O (Fe) (+)$ Катод;

Анодный процесс: $Zn = Zn^{2+} + 2 \bar{e}$;

Катод процесс: $O_2 + 4 \bar{e} + 2H_2O = 4OH^-$;

Вторичный процесс: $Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$.

Методы борьбы с коррозией

1. Покрытия (окраска, лакировка, хромирование, лужение), исключающие контакт изделия со средой. Защищают, пока не повреждены.

2. Использование коррозионно-стойких материалов (нержавеющей стали, алюминия).

3. Добавка ингибиторов, замедляющих скорость процессов, в коррозионную среду.

4. Исключение электролита или окислителя из среды: если воздух, то сухой; если вода, то без растворенного кислорода; например, система отопления прослужит дольше, если на лето не сливать воду, то есть не запускать в мокрые трубы воздух; когда растворенный в воде кислород израсходуется, коррозия прекратится.

5. Три варианта электрохимической защиты:

1) **протекторная** («протектор» – «защитник»): к защищаемому предмету (например, стальная труба) присоединяют более активный металл (например, цинк) – образуется гальваническая пара, в которой корродирует протектор, подавая на защищаемый металл отрицательный потенциал, тормозящий его коррозию;

2) **катодная** – на защищаемый металл подается отрицательный потенциал от внешнего источника питания, а жертвенным анодом служит ненужный кусок того же металла, он и корродирует;

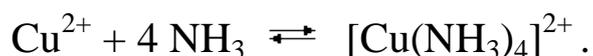
3) **анодная** защита – некоторые металлы при анодной поляризации покрываются прочным защитным слоем оксида, после чего более устойчивы к коррозии.

Контрольные вопросы

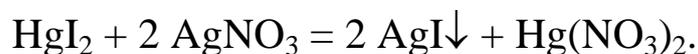
1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Какой процесс называется окислением?
3. Какой процесс называется восстановлением?
4. Какие вещества могут быть только восстановителями?
5. Какие вещества могут быть только окислителями?
6. Какие вещества могут быть и окислителями, и восстановителями?
7. Как классифицируют окислительно-восстановительные реакции?
8. Дайте определение понятию «электродный потенциал».
9. Что является критерием протекания окислительно-восстановительных реакций?
10. Какую систему называют гальваническим элементом?
11. Какие химические свойства металлов характеризуют ряд стандартных электродных потенциалов?
12. Какие факторы влияют на значение электродного потенциала?
13. Какое уравнение отражает влияние температуры и концентрации?
14. Какие виды химических источников тока вам известны?
15. Какой процесс называется электролизом?
16. Сформулируйте законы Фарадея для электролиза.
17. Коррозия металлов. В чем различие химической и электрохимической коррозии?
18. Каковы основные методы борьбы с коррозией?

4.3. Реакции комплексообразования

В различных реакциях, протекающих в растворе, участвуют неизменные группировки атомов, выступающие либо в виде ионов (SO_4^{2-} , OH^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , NO_2^-), либо в виде нейтральных молекул (NH_3 , CO , NO). Эти неизменные группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов или нейтральными молекулами с образованием более сложных частиц. Например, ион Cu^{2+} взаимодействует в растворе с молекулами NH_3 по обратимой реакции с образованием сложного катиона:



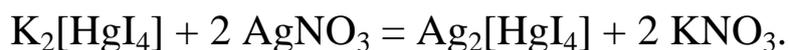
Образовавшиеся новые соединения приобретают новые свойства, отличные от свойств составляющих их простых соединений, например, совершенно иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами. Так, йодид ртути (II) взаимодействует в растворе с нитратом серебра с образованием малорастворимого йодида серебра:



После образования сложного соединения с йодидом калия по реакции



свойства йодида ртути (II) как индивидуального вещества исчезают. Продукт состава $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ обладает другими свойствами, поскольку образовавшийся сложный анион $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ведет себя в обменных реакциях как неразрывное целое:

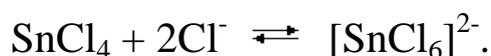


Подобные сложные образования получили название *комплексных* ионов или молекул.

Из-за огромного многообразия комплексных соединений в современной литературе нет однозначного определения «комплексное соединение». Один из авторитетнейших ученых в области изучения

комплексных соединений академик А.А. Гринберг трактует комплексы как соединения, *содержащие в своем составе комплексный ион, не разрушающийся при переходе этих соединений в раствор. Существует еще одно определение: комплексным соединением называют сложное соединение, образующиеся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.*

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название реакций комплексообразования. Пример реакции комплексообразования – взаимодействие SnCl_4 и Cl^- с получением сложного комплексного аниона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$:



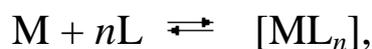
Комплексные ионы образуют с ионами противоположного заряда комплексные соединения. Так, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ образует с ионами K^+ комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое выделяется из водного раствора при его выпаривании в виде кристаллов красного цвета.

Комплексные соединения называют часто **координационными**, подчеркивая тем самым способность простых неизменных частиц определенным образом располагаться (**координироваться**) друг около друга в комплексном ионе или комплексной молекуле. Понятие «координационное соединение» шире, чем «комплексное соединение» (перхлорат-анион ClO_4^- – координационное соединение, атомы кислорода координированы вокруг атома хлора).

Природу химических связей в комплексах, их строение и принципы их образования объясняет координационная теория.

Основы современной координационной теории были изложены в конце XIX века швейцарским химиком Альфредом Вернером, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям.

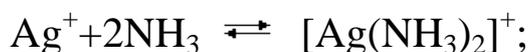
Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить себе в виде реакции общего типа:



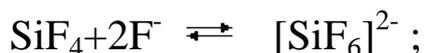
где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный ион, координирующий вокруг себя другие атомы, ионы или

молекулы L. Атом М получил название **комплексообразователя** или **центрального атома**. В комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{BF}_4]^-$ комплексообразователями являются медь (II), кремний (IV), железо (II), бор (III). Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления. Атомы в отрицательной степени окисления играют роль комплексообразователей сравнительно редко. Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, содержат атомы никеля (0) и железа (0).

Комплексообразователь может участвовать в реакциях получения комплексов, как будучи одноатомным ионом, например,



так и находясь в составе молекулы:



В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах, например, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.

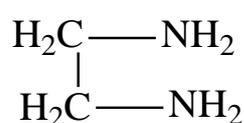
В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексообразователем, называются **лигандами**. В комплексных ионах $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается взаимодействие лигандов с образованием водородных связей.

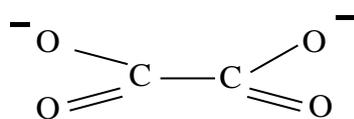
Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- , SO_3S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, органических соединений – этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α -аминоуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Чаще всего лиганд бывает связан с комплексообразователем через один из своих атомов одной двухцентральной химической связью. Такого рода лиганды получили название **монодентатных**. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие. Некоторые распространенные лиганды типа молекул воды H_2O , гидроксид-иона OH^- , тиоцианат-иона NCS^- , амид-иона NH_2^- , монооксида углерода CO в комплексах преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях становятся бидентатными.

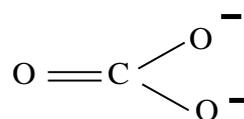
Существует целый ряд лигандов, являющихся в комплексах практически всегда бидентатными:



этилендиамин



оксалат-ион



карбонат-ион.

Полидентатные лиганды могут выступать в роли мостиковых лигандов, объединяющих два и более центральных атома.

Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических связей, которые он образует с лигандами, или **координационное число (КЧ)**. Эта характеристика комплексообразователя определяется главным образом строением его электронной оболочки и обуславливается валентными возможностями центрального атома или условного иона-комплексообразователя.

Когда комплексообразователь координирует монодентатные лиганды, то координационное число равно количеству присоединяемых лигандов. Количество присоединяемых к комплексообразователю полидентатных лигандов всегда меньше значения координационного числа.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий, при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными КЧ являются 4 и 6. Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость (табл. 17).

Таблица 17 – Зависимость между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя

Степень окисления комплексообразователя	КЧ	Пример
+1	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
+2	4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
+3	6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$

Известны комплексообразователи, которые обладают практически постоянным координационным числом в комплексах разных типов. Таковы кобальт (III), хром (III) или платина (IV) с КЧ 6 и бор (III), платина (II), палладий (II), золото (III) с КЧ 4. Тем не менее большинство комплексообразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия (III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$. Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются реже. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12, например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним **внутреннюю** (координационную) сферу комплекса. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя – меди(II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными. Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера может иметь положительный заряд, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, либо отрицательный, например, $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$, или нулевой заряд, например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы, но не связанные с комплексообразователем ковалентно, образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения.

Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере. Внешнесферные ионы Cl^- находятся на более значительном удалении от комплексообразователя и непосредственно с ним не связаны. Различие между лигандами внутренней сферы и ионами внешней сферы, как правило, существенно

Изображая формулу комплексного соединения, внешнесферные ионы располагают за квадратными скобками. Например, в соедине-

ниях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внешнесферными ионами являются соответственно ионы OH^- и K^+ . В нейтральных комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$ внешняя сфера отсутствует.

Номенклатура комплексных соединений

Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях ИЮПАК и адаптирована к традициям русского химического языка.

Названия лигандов. **Названия анионных лигандов** (ацидолигандов) получают конечную гласную **-о**, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона) (табл. 18).

Таблица 18 – Названия анионных лигандов

Формула	Название	Формула	Название	Формула	Название
CH_3COO^-	ацетато	CO_3^{2-}	карбонато	Cl^-	хлоро
NO^-	нитрозо	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато	I^-	йодо
CN^-	циано	OH^-	гидроксо	H^-	гидридо*
NO_2^-	нитро	SO_3^{2-}	сульфито	N^{3-}	нитридо
CNS^-	Тиоцианато (родано)	SO_3S^{2-}	тиосульфато	O_2^{2-}	пероксо

Иногда анионные лиганды имеют *специальные названия*, например, S^{2-} – *тио*; O^{2-} – *оксо*; HS^- – *меркапто*.

Анионы углеводородов в качестве лигандов называют так: CH_3^- – метил, C_5H_5^- – циклопентадиенил.

Для **нейтральных лигандов** используют номенклатурные названия веществ без изменений (N_2 – диазот, N_2H_4 – гидразин, C_2H_4 – этилен), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O – *аква*; NH_3 – *аммин*; NO – *нитрозил*;
 CO – *карбонил*; SO_2 – *диоксосера*; PF_3 – *трифторофосфор*.

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют буквенными обозначениями, например, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) – *en*; $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) – *PEt*₃; $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) – *ur*; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) – *py*.

Для катионных лигандов применяют следующие названия: N_2H_5^+ – гидразиний; NO_2^+ – нитроиллий; NO^+ – нитрозилий.

Порядок перечисления лигандов. Правила изображения формул комплексных соединений следующие. При составлении формулы одноподъядерного комплекса (ионного или нейтрального) слева ставят символ центрального атома (комплексообразователя), а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным: $[\text{ML}_1^+\text{L}_2^0\text{L}_3^-]$. При равенстве зарядов лигандов пользуются практическим рядом элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[\text{M}_x\text{L}_y]$.

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексообразователя в определенной форме. Перечень лигандов идет от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, то есть справа налево по формуле соединения.

Названия нейтральных комплексов. Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов, затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов).

Например, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ – дихлоротетраакважелезо (II); $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – октакарбонилдикобальт; $[\text{Zn}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ – дихлоробис (этилендиамин) цинк (слово «этилендиамин» содержит числительное, поэтому перед названием такого лиганда пишем сложное числительное «бис», а не «ди»).

Названия соединений с комплексными катионами строятся также, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный. Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (по способу Штока): $[\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_9(\text{OH})_2]^{4+}$ – катион дигидроксо-

нонаамминдихрома (III). В случае неизвестной степени окисления комплексообразователя указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (по способу Эвенса-Бассетта). Например, $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ – катион диаквадиртути (2+). Названия соединений, включающих комплексный катион, строятся так: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ – сульфат гексааквамарганца(II).

Названия соединений с комплексными анионами строятся так же, как названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Однако в рассматриваемом случае анион не простой, а комплексный. Название комплексного аниона строится из числа и названия лигандов, корня латинского названия элемента-комплексообразователя, *суффикса*-ат и указания степени окисления комплексообразователя: $[\text{BF}_4]^-$ – тетрафтороборат (III)-ион.

Корни латинских названий элементов: Cu – купр-; Ag – аргент- ; Au – аур-; Fe – ферр-; Hg – меркур-¹⁵; Pb – плюмб-; Ni – никкол-; Sb – стиб- (антимон-); Sn – станн-.

Названия соединений, включающих комплексный анион:

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат (II) калия, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксостибат (V) водорода.

Теории строения комплексных соединений

Теория валентных связей

Основным положением этой теории является идея о **донорно-акцепторном механизме** образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. Лиганд считается донорной частью, способной передать пару электронов акцептору – комплексообразователю, предоставляющему для образования связи свободные атомные орбитали своих энергетических уровней.

Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*- атомные орбитали комплексообразователя подверглись гибридизации определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве

¹⁵Название со времен алхимии.

определенное положение, причем их число соответствует координационному числу комплексообразователя.

При этом часто происходит объединение неспаренных электронов комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей.

Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит перекрывание соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Химическая связь в комплексных соединениях является ковалентной, образованной по донорно-акцепторному механизму, достаточной прочной и энергетически выгодной. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, могут взаимодействовать с вакантными атомными орбиталями лиганда, упрочняя связь по дативному механизму.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации (табл. 19).

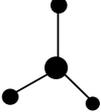
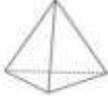
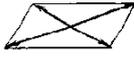
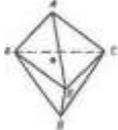
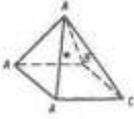
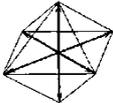
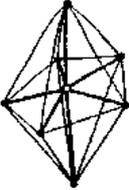
Рассмотрим несколько примеров строения комплексных соединений.

Катион тетраамминцинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Комплексообразователь в этом соединении ион цинка Zn^{2+} . Электронная оболочка атома цинка $(_{30}Zn)1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$. Для иона Zn^{2+} строение электронной оболочки запишем $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ или, выделив валентный уровень – $[Ar] 3d^{10} 4s^0 4p^0$. Электронно-графическая формула валентного уровня иона цинка:



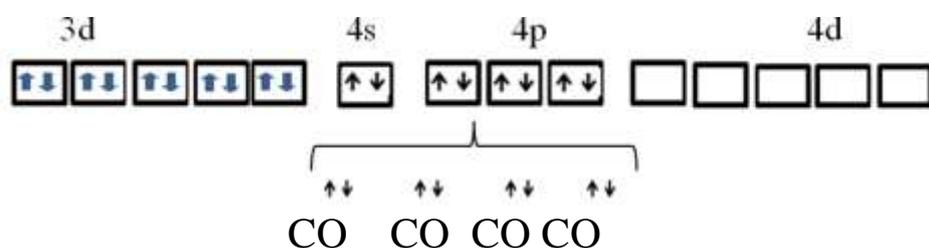
Свободными остаются одна 4s, три 4p, пять 4d орбиталей. Лигандами в комплексном ионе являются молекулы аммиака, в которых на одной из sp^3 -гибридных орбиталях азота находится несвязывающая электронная пара (см. рис. 18).

Таблица 19 – Тип гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя и структура комплексного соединения

КЧ	Тип гибридизации	Геометрия комплекса		Примеры
2	sp	Линейная		$[\text{NH}_3\text{-Ag-NH}_3]^+$ $[\text{Cl-Cu-Cl}]^-$
3	sp^2	Треугольная		$[\text{HgI}_3]^-$
	sp^3	Тригональная пирамида		$[\text{SnCl}_3]^-$
4	sp^3	Тетраэдр		$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	Квадрат		$[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
5	sp^3d	Тригональная бипирамида		$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
5	sp^3d	Тетрагональная пирамида		$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	sp^3d^2 , d^2sp^3	Октаэдр		$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	sp^3d^3	Пентагональная бипирамида		$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

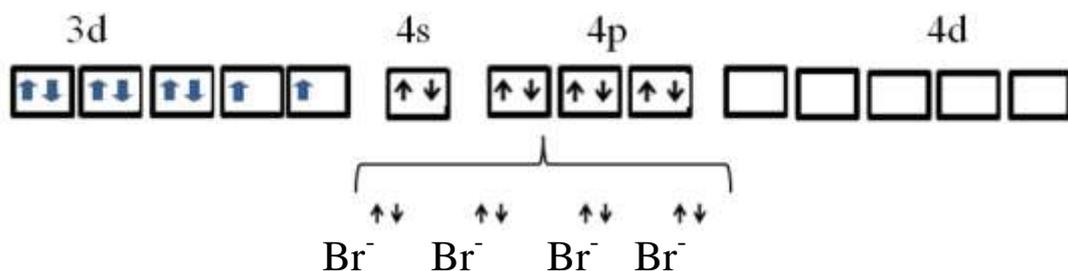
Эта пара электронов атома азота в молекуле аммиака может перейти на свободные электронные орбитали иона цинка. Вакантные

На свободные гибридные орбитали никеля переходят несвязывающие электронные пары кислорода молекулы оксида углерода и образуются четыре ковалентные связи.



Так построен тетраэдрический диамагнитный комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ($\text{КЧ} = 4$), который характеризуется значительной устойчивостью.

Если комплексообразователем служит ион Ni^{2+} с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$, то надобность в перемещении электронов с $4s$ -подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей. Такое строение имеет неустойчивый парамагнитный комплекс тетрабромоникколат (II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$.



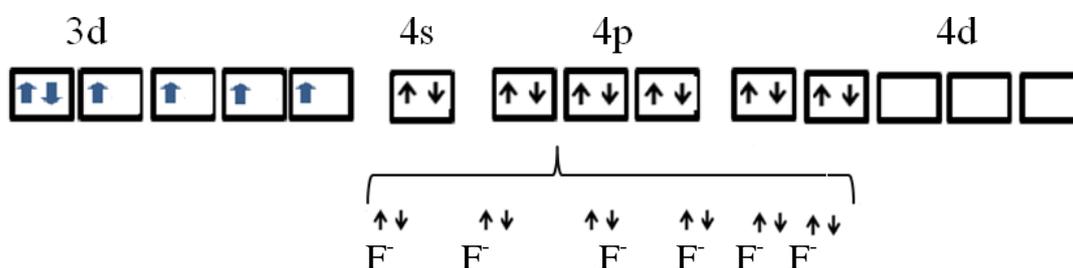
Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс называется внешнеорбитальным или высокоспиновым. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации, например, sp^3d^2 . Такие комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием атомных орбиталей предвнешнего d -подуровня, называются внутриорбитальными или низкоспиновыми.

Рассмотрим строение комплексного иона с координационным числом центрального атома равным шести – гексафтороферрат (II)-иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$. Комплексообразователь в этом соединении ион железа Fe^{2+} . Электронная оболочка атома железа ($_{26}\text{Fe}$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Для иона Fe^{2+} строение электронной оболочки запишем

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$. Электронно-графическая формула валентного уровня иона железа:

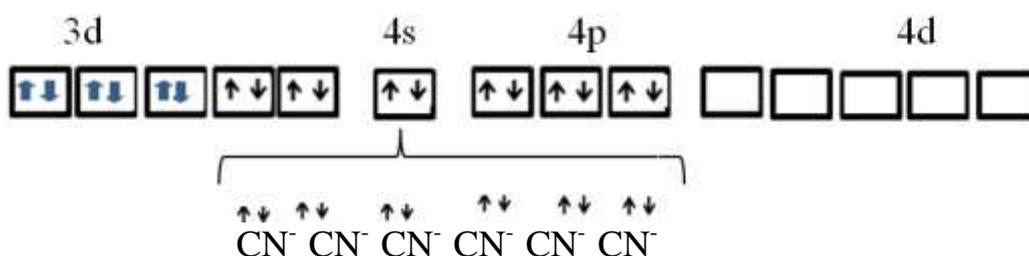


Свободными остаются одна 4s, три 4p, пять 4d орбиталей. Лигандами в комплексном ионе являются фторид-ионы, содержащие пары электронов, способные образовать химические связи по донорно-акцепторному механизму. Электроны фторид-ионов располагаются на sp^3d^2 -гибридных орбиталях железа.



Образуется парамагнитный высокоспиновый *октаэдрический* гексафтороферрат (II)-ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$.

При образовании гексацианоферрат (II)-иона, электроны иона железа на d-орбиталях под воздействием лигандов – цианид-ионов спариваются. Электроны цианид-ионов располагаются на d^2sp^3 -гибридных орбиталях железа. Образуется диамагнитный низкоспиновый *октаэдрический* гексацианоферрат (II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



Сама по себе теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

Теория кристаллического поля (ТКП) пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной *теорией поля лигандов*, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь – лиганд считается электростатической. Лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников в виде точечных зарядов и диполей и создают вокруг комплексообразователя *электростатическое поле* или *поле лигандов*. В поле лигандов энергетические уровни комплексообразователя и, прежде всего, *d*-подуровни, **расщепляются**, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от симметрии расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как диполи, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (рис. 44). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь с электронами на *d*-атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов. В ионе M^{z+} , не связанном с лигандами, энергии всех пяти *d*-АО одинаковы (атомные орбитали пятикратно вырожденные). Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-АО комплексообразователя попадают в неравноценное положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра, возникают значительные силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются максимальному воздействию поля лигандов. Другие три *d*-АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких *d*-АО с лигандами минимально, а, следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной. Таким образом, *d*-АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются расщеплению на две группы новых орбиталей – трехкратно вырожденные орбитали с более низкой энергией,

$d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и двукратно вырожденные орбитали с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией обозначают d_ε и d_γ . Разность энергий двух новых подуровней d_ε и d_γ получила название параметра расщепления Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0.$$

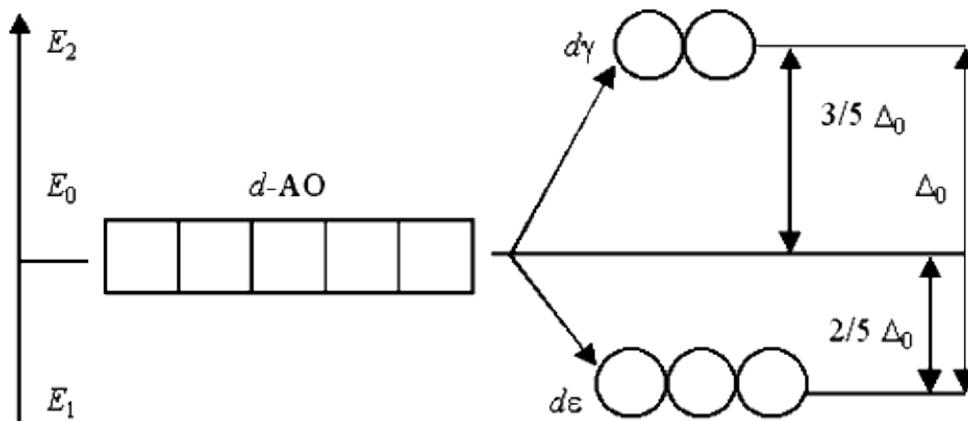


Рисунок 44 – Расщепление d -орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Расположение двух новых энергетических подуровней d_ε и d_γ по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме несимметричное:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантовомеханическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения, то есть она должна остаться равной E_0 . Тогда должно выполняться равенство

$$4(E_2 - E_0) = 6(E_0 - E_1),$$

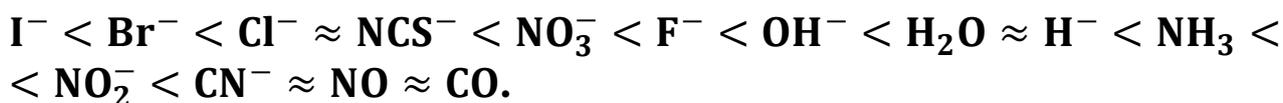
где 4 и 6 – максимальное число электронов на d_ε и d_γ -орбиталях. Из этого равенства следует, что размещение каждого электрона из шести максимально возможных на d_ε -орбитали вызывает уменьшение энер-

гии на $2/5 \Delta_0$. Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на d_γ -орбитали вызывает увеличение энергии на $3/5 \Delta_0$.

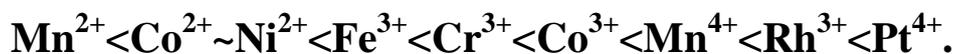
Если заселить электронами d_ε и d_γ -орбитали полностью, то никакого выигрыша энергии не будет, но если исходная d-АО заселена только частично и содержит от 1 до 6 электронов, и эти электроны размещаются только на d_ε -АО, то мы получим выигрыш энергии. Выигрыш энергии за счет преимущественного заселения электронами d_ε -АО называют *энергией стабилизации комплекса полем лигандов*.

Специфика каждого из лигандов сказывается в том, какое поле данный лиганд создает, **сильное** или **слабое**. Чем **сильнее поле** лигандов, чем **больше** значение **параметра расщепления Δ_0** .

В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов-комплексообразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий **спектрохимический ряд**¹⁶, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет:



Зависит энергия стабилизации кристаллическим полем и от природы и заряда комплексообразователя от степени окисления комплексообразователя – с увеличением заряда ядра атома и с ростом степени окисления комплексообразователя Δ_0 растет.



В качестве примера рассмотрим строение уже знакомых нам гексацианоферрат (II)-иона и гексафтороферрат (II) иона в рамках ТКП. В отсутствие поля лигандов 6-валентных электронов иона Fe^{2+} располагаются на пятикратно вырожденных d-орбиталях. Цианид-ионы относятся к лигандам сильного поля, их влияние приводит к значительному расщеплению d-орбиталей иона железа. Большая величина Δ_0 приводит к тому, что все 6 электронов Fe^{2+} в комплексном

¹⁶Данный ряд назван спектрохимическим, так как был получен при изучении спектральных характеристик комплексных соединений.

ионе располагаются на трех d_{ε} -орбиталях (рис. 45). Энергия стабилизации комплекса полем лигандов составит $12/5\Delta_0$.

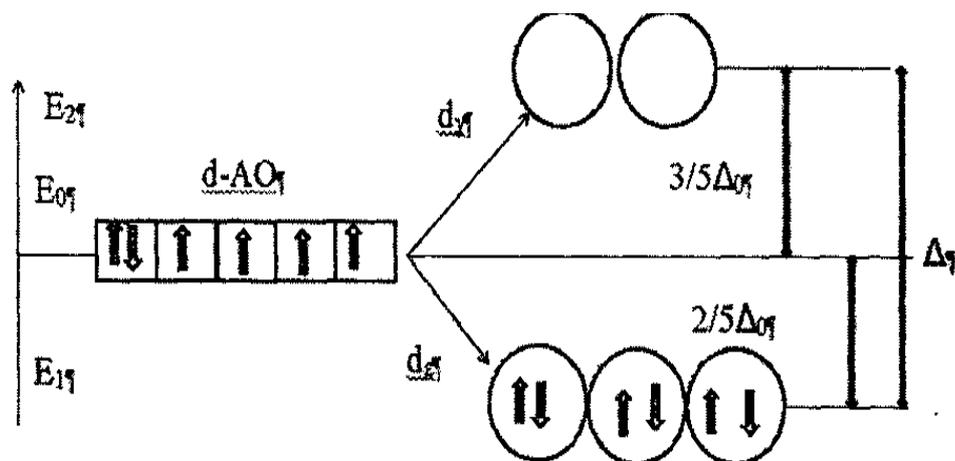


Рисунок 45 – Энергетическая диаграмма атомных орбиталей Fe^{2+} в комплексе $[Fe(CN)_6]^{4-}$

В комплексном ионе $[FeF_6]^{4-}$ фторид-ионы являются лигандами слабого поля. Параметр расщепления невелик, и заселение вырожденных d -орбиталей иона железа идет в соответствии с правилом Гунда. При этом три электрона занимают квантовые ячейки d_{ε} -подуровня (рис. 46), затем 4-ый и 5-ый электроны заселяют квантовые ячейки d_{γ} -подуровня и 6-ой электрон образует пару на d_{ε} -орбитали. Энергия стабилизации комплекса полем лигандов составит $(8/5-6/5)=2/5\Delta_0$.

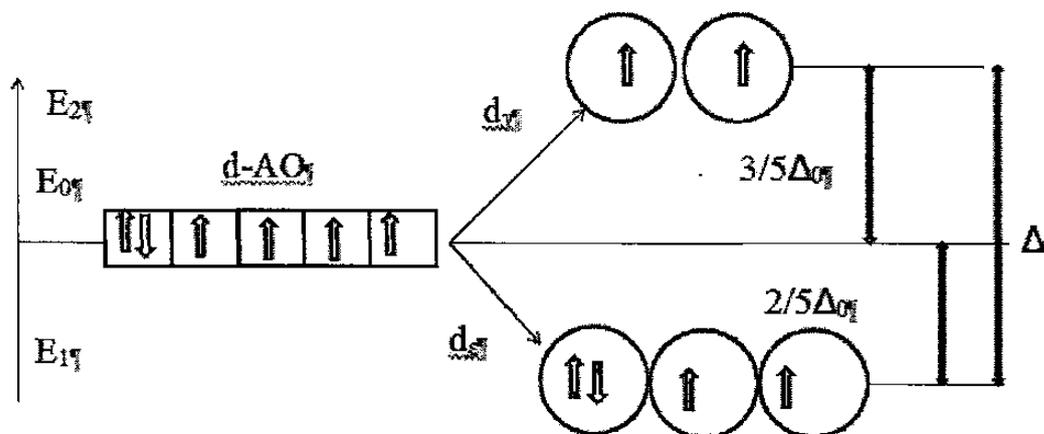


Рисунок 46 – Энергетическая диаграмма атомных орбиталей Fe^{2+} в комплексе $[FeF_6]^{4-}$

Изомерия комплексных соединений

Среди комплексных соединений, так же как и в органической химии, широко распространено явление изомерии. Под изомерией понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а, следовательно, различных по свойствам.

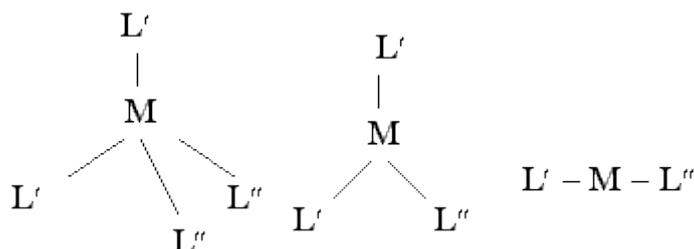
У комплексных соединений явление изомерии обусловлено:

- различиями в строении и координации лигандов;
- различиями в строении внутренней координационной сферы;
- разным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

Изомерия лигандов подразделяется на связевую (которая определяется разным типом координации одного и того же лиганда) и собственно изомерию лиганда.

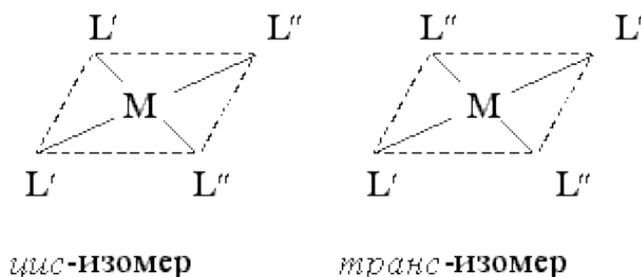
Примерами связевой изомерии служит существование нитро- и нитрито-комплексов кобальта (III) состава $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $K_3[Co(ONO)_6]$, в которых координация лиганда – нитрит-иона (NO_2^-) осуществляется через атом азота или атом кислорода.

Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Комплексные соединения с тетраэдрическим, треугольным и линейным строением геометрических изомеров не имеют, поскольку места расположения лигандов двух разных видов вокруг центрального атома равноценны:

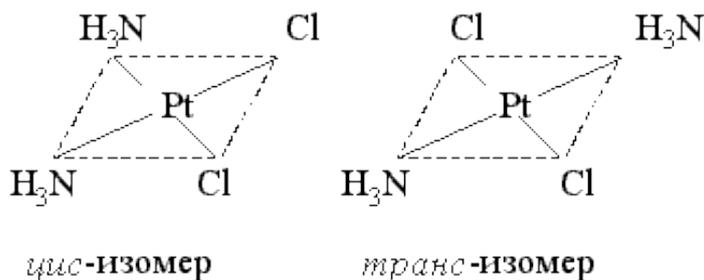


Комплексы, имеющие строение плоского квадрата, при наличии двух разных лигандов уже могут иметь два изомера.

Для различия геометрических изомеров к названию комплексных соединений добавляют приставку *цис-*, если одинаковые по составу лиганды занимают соседнее положение по отношению к комплексообразователю, или *транс-*, когда лиганды находятся в противоположных положениях:



Примером комплексного соединения, имеющего *цис-* и *транс-* изомеры, может служить дихлордиамминплатина (II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:

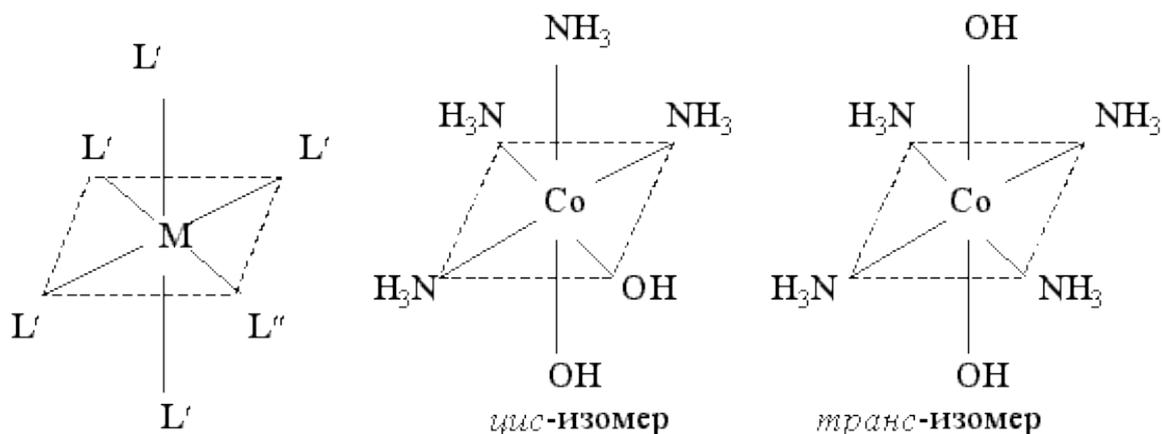


Геометрические изомеры существенно отличаются по физико-химическим свойствам, таким как цвет, растворимость, плотность, кристаллическая структура. Так, *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде, а *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – кристаллы бледно-желтого цвета, растворимость которых в воде несколько хуже, чем у *цис*-изомера.

Октаэдрические комплексы могут иметь множество изомеров. Если в комплексном соединении такого рода все шесть лигандов одинаковы ($[ML_6]$) или отличается от всех остальных только один ($[ML'_5L'']$), то возможность различного расположения лигандов по отношению друг к другу отсутствует.

Появление двух лигандов L'' в октаэдрических комплексах приведет к возможности существования двух геометрических изомеров. В этом случае появляются два различных способа расположения ли-

гандов L'' друг относительно друга. Например, катион дигидроксо-тетраамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ имеет два изомера:



При увеличении в комплексе числа лигандов, имеющих разный химический состав, число геометрических изомеров быстро растет. У соединений типа $[\text{ML}'_2\text{L}''_2\text{L}'''_2]$ будет четыре изомера, а у соединений типа $[\text{ML}'\text{L}''\text{L}'''\text{L}''''\text{L}'''''\text{L}'''''']$, содержащих шесть разных лигандов, число геометрических изомеров достигает 15.

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся **зеркальным отображением** друг друга, как левая и правая рука. Поэтому оптическую изомерию называют иногда еще **зеркальной изомерией**.

Например, темно-зеленые кристаллы тригидрата триоксалатокобальтата (III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ существуют в виде двух оптических изомеров, комплексный анион которых имеет октаэдрическое строение. Как видно из рисунка 47, расположение лигандов в оптических изомерах комплексного аниона $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ таково, что анионы соотносятся между собой как предмет и его зеркальное изображение. Как бы мы не повернули анионы, их составные части никогда полностью не совпадут, так же как не совпадает левая рука с правой. Оптические изомеры отличаются тем, что их растворы способны вращать плоскость поляризации светового луча. Один изомер вращает плоскость поляризации влево и поэтому называется *L*-изомером, другой – вправо и называется *D*-изомером.

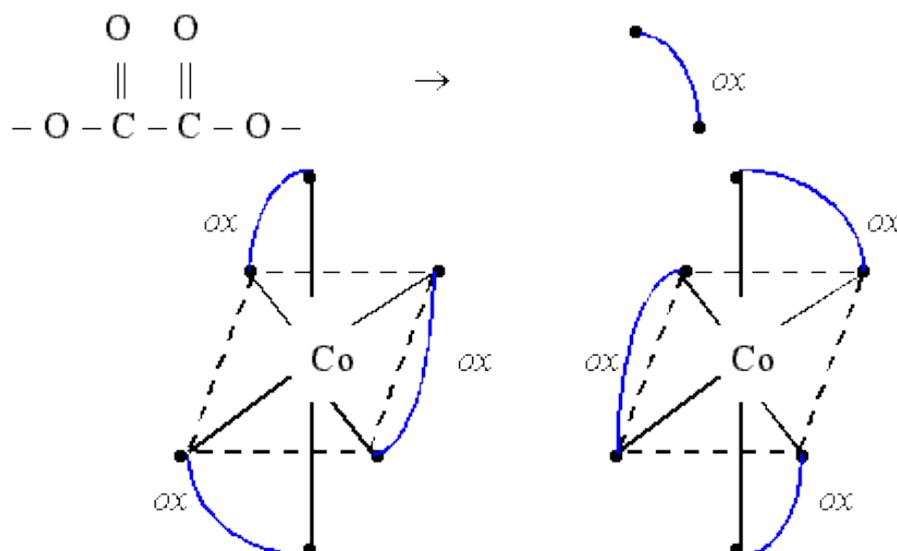


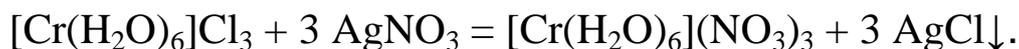
Рисунок 47 – Оптические изомеры¹⁷ иона $[Co(ox)_3]^{3-}$

По своим физико-химическим свойствам оптические изомеры практически не отличаются друг от друга, и их разделение представляет собой очень трудную технологическую задачу. Явление оптической изомерии чаще всего встречается у комплексных соединений с координационными числами 6 и 8.

Сольватная (гидратная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с центральным атомом.

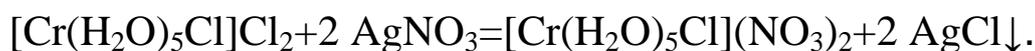
Классическим примером гидратной изомерии является существование трех изомерных гидратов хлорида хрома (III) (в кристаллической фазе) с общей формулой $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$.

Первый изомер, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквахрома (III) – представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Такую окраску раствору придают катионы $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Из раствора под действием ионов Ag^+ осаждаются все три хлорид-аниона:

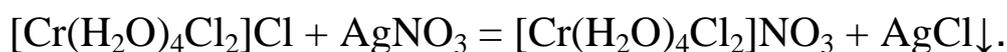


¹⁷Поскольку полное изображение бидентатного оксалатного лиганда неудобно, его часто обозначают в виде дуги, соединяющей вершины октаэдра.

Второй изомер – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, моногидрат хлорида хлоропентааквахрома (III), придает раствору голубовато-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают только два хлорид-иона:



Наконец, *третий изомер* – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома (III), окрашивает раствор в темно-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают из его раствора только один хлорид-ион:



При высушивании два последних изомера теряют внешнесферную воду. Можно добиться постепенного взаимного перехода изомеров, изменяя pH либо температуру раствора. При этом введение избытка кислоты и охлаждение способствуют образованию первого изомера, а нагревание – переходу ко второму и третьему изомеру.

Ионная изомерия связана с различным распределением заряженных лигандов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения.

Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, сульфат бромопентаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ при растворении в воде диссоциирует на ионы:



При добавлении к такому раствору AgNO_3 осадка бромида серебра не образуется. Ионный изомер упомянутого выше комплекса, бромид сульфатопентааммин кобальта (III), при растворении в воде диссоциирует иначе:



Из этого раствора при добавлении AgNO_3 выделяется осадок AgBr .

Основные типы комплексных соединений

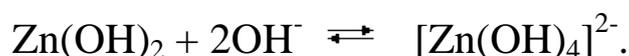
Аквакомплексы представляют собой ионы или молекулы, в которых лигандами служат молекулы воды. В водных растворах солей почти все ионы существуют в виде акваионов, например, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При кристаллизации таких солей из водных растворов вода остается связанной с комплексообразователем: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

К аквакомплексам относятся многие кристаллогидраты, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (иначе – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (иначе – $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

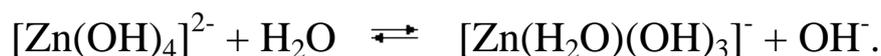
Гидроксокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксид-ионы OH^- . Гидроксокомплексы образуются в реакциях гидролиза из аквакомплексов:



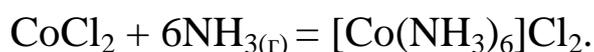
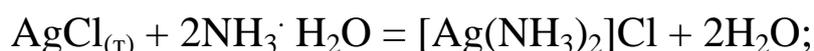
либо при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах гидроксидов щелочных металлов:



Водные растворы гидроксокомплексов имеют щелочную реакцию:



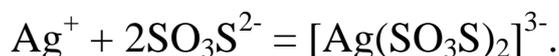
Аммиакаты – это комплексные соединения, в которых функции лигандов выполняют молекулы NH_3 . Аммиачные комплексы обычно получают при взаимодействии солей или гидроксидов металлов с аммиаком в водных или неводных растворах, либо обработкой тех же солей в кристаллическом состоянии газообразным NH_3 :



Ацидокомплексы – это соединения, где лигандами служат анионы кислот: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- и другие.

Эту группу комплексных соединений можно подразделить на две части: комплексы с кислородсодержащими лигандами и комплексы с бескислородными лигандами.

Например, к ацидокомплексам с кислородсодержащими лигандами относятся дитиосульфатоаргентат (I)-ион, который получается по обменной реакции:



Примерами ацидокомплексов с бескислородными лигандами могут служить гексахлороплатинат (IV) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Платина химически растворяется в смеси концентрированных азотной и соляной кислот («царской водке») с образованием гексахлороплатината (IV) водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:



Гексацианоферрат (II) калия образуется по реакции:



Гидридные комплексы содержат в качестве лиганда гидридный ион H^- . Комплексообразователи в гидридных комплексах чаще всего элементы IIIA-группы – бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Гидридные комплексы – сильнейшие восстановители. Под действием кислот и в водной среде они разлагаются, выделяя водород:

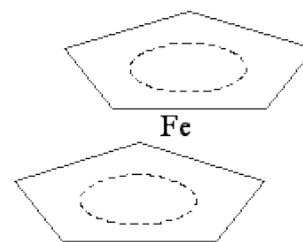


Карбонильные комплексы – комплексные соединения, в которых лигандом является карбонил (CO). Степень окисления металла в комплексных карбонилах, как правило, нулевая. Например, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Карбонильные комплексы в обычных условиях – кристаллические вещества или жидкости, легколетучие и обладающими низкими температурами плавления и кипения.

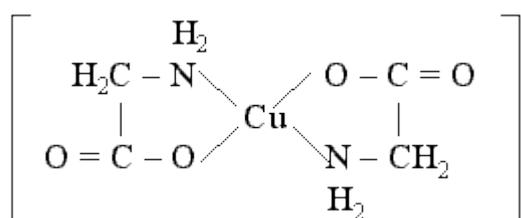
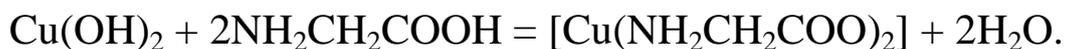
π -комплексы – это комплексные соединения, в которых в роли лигандов фигурируют ненасыщенные органические молекулы типа этилена, циклопентадиена, бензола. Наиболее известным примером

таких комплексов служит ферроцен – бис (циклопента-диенил) железо состава $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$.

Структура этого соединения напоминает сэндвич или бутерброд. Комплексообразователь – Fe^{2+} находится между циклическими анионами C_5H_5^- на равном расстоянии от всех атомов углерода.



Хелаты, или циклические комплексные соединения. Хелатами называют комплексные соединения, внутренняя сфера которых состоит из циклических группировок, включающих комплексообразователь. Например, α -аминоуксусная кислота (глицин) может реагировать с гидроксидом меди с образованием сине-фиолетового прочного комплекса, растворимого в воде:

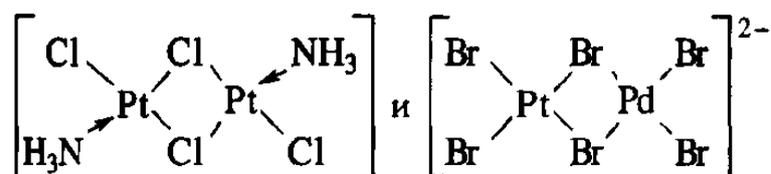


Лиганд $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (глицинат-ион) относят к категории бидентатных лигандов, образующих две химические связи с комплексообразователем – через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы

Внутренняя сфера комплекса содержит два замкнутых пятичленных цикла, в связи с чем, полученный комплекс отличается высокой устойчивостью.

Многоядерные комплексы. Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователя, то этот комплекс называется многоядерным. Среди многоядерных комплексов выделяют мостиковые, кластерные и многоядерные комплексы смешанного типа.

Атомы комплексообразователя могут быть связаны между собой с помощью мостиковых лигандов, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие. Так, в комплексном соединении $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Pt}_2\text{Br}_4]$ мостиковыми служат монодентатные хлорид- и бромид-ионы.



В том случае, когда атомы комплексообразователя связаны между собой непосредственно, многоядерный комплекс относят к кластерному типу. Так, кластером является комплексный анион $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, в котором реализуется четверная связь Re-Re: σ -связь, 2π -связи и δ -связь. Особенно большое число кластерных комплексов насчитывается среди производных d -элементов.

Устойчивость комплексных соединений в растворе

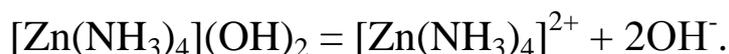
В растворах комплексных соединений могут происходить разнообразные сложные превращения, определяемые природой как самого комплексного соединения, так и растворителя. Это, во-первых, диссоциация на комплексные и внешнесферные ионы, во-вторых, диссоциация комплексного иона или нейтрального комплекса, сопровождаемая замещением лиганда во внутренней сфере на молекулы растворителя. Кроме того, комплексы могут участвовать в разнообразных окислительно-восстановительных процессах, если в состав комплексного иона или растворителя входят ионы или молекулы с ярко выраженными окислительными или восстановительными свойствами.

Комплексные соединения можно условно разделить на две большие группы: электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относят, прежде всего, внутрикомплексные соединения (или хелаты), затем – карбонилы металлов и π -комплексы и некоторые другие. Растворимые комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, ведут себя в растворах как слабые электролиты.

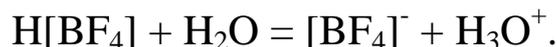
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Они ведут себя в разбавленных растворах как сильные электролиты: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Например,



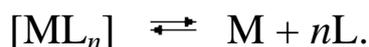
Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид-ионы, то это соединение – сильное основание. Например,



Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода в водном растворе нацело подвергаются протолизу. Они являются сильными кислотами:



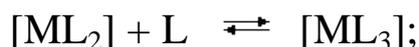
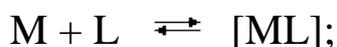
Однако на отщеплении внешнесферных ионов процесс электролитической диссоциации не заканчивается. Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются обратимой электролитической диссоциации, уже как слабые электролиты, по схеме:



Такая диссоциация протекает ступенчато: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя – воды).

Для упрощения записи в качестве примера взят незаряженный комплекс, а продукт диссоциации представлен в негидратированном виде.

Аналогичным образом происходит и обратный процесс – образование комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй и так далее:

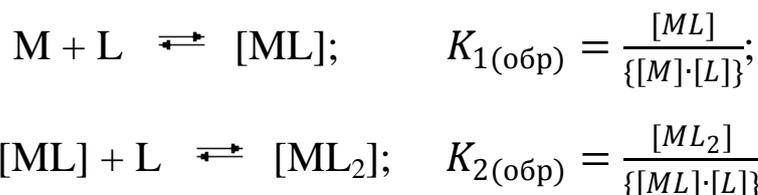


.....

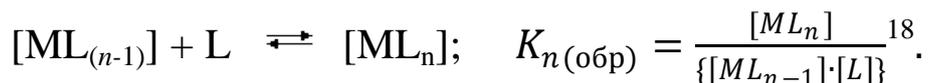


Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся моодентатных лигандов L станет равным координационному числу комплексообразователя M . При этом устанавливается динамическое равновесие, поскольку наряду с образованием комплексов идет и их диссоциация.

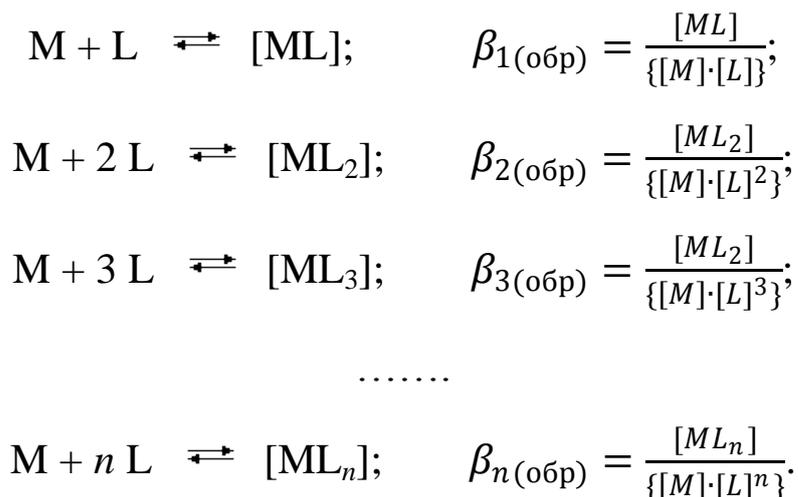
Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать **ступенчатой константой образования** $K_{i(\text{обр})}$ комплекса, а именно:



Для n -ой степени комплексообразования ступенчатая константа образования K_n равна:



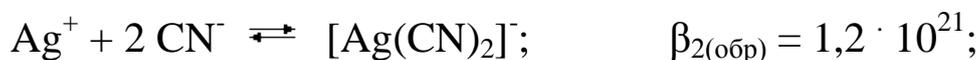
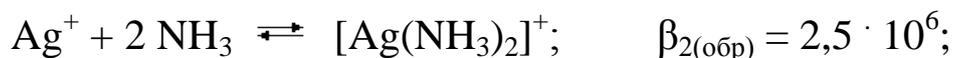
Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью полных (или суммарных) констант образования данного комплекса $\beta_{i(\text{обр})}$:



Полная константа образования комплекса $\beta_{n(\text{обр})}$ характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше ее значение, тем

¹⁸Индекс n у константы образования комплекса равен координационному числу центрального атома.

более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диамминсеребра (I) и дицианоаргентат (I)-иона:



сделаем очевидный вывод о значительно большей прочности второго комплекса – аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Величина $\beta_{n(\text{обр})}$ связана со ступенчатыми константами образования $K_{i(\text{обр})}$ соотношением:

$$\beta_{n(\text{обр})} = K_{1(\text{обр})} \cdot K_{2(\text{обр})} \cdot K_{3(\text{обр})} \cdot \dots \cdot K_{n(\text{обр})}.$$

Если вместо равновесия в реакциях образования комплексов рассматривать обратный процесс – реакции диссоциации комплексов, то соответствующие константы будут носить название ступенчатых констант нестойкости комплексов:



Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_{n(\text{обр})} = 1/\beta_{n(\text{нест})}; \quad K_{n(\text{обр})} = 1/K_{n(\text{нест})},$$

поэтому для сравнения прочности комплексов могут использоваться справочные данные, как по значениям констант образования, так и констант нестойкости.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Что такое дентатность лиганда?
3. Как координационное число комплексообразователя связано с его зарядом?
4. Как химическую связь между лигандами и комплексообразователем объясняет метод валентных связей?
5. Как химическую связь между лигандами и комплексообразователем объясняет теория кристаллического поля?
6. Какое явление называется «изомерия»? Назовите типы изомерии комплексных соединений, приведите примеры.
7. Как связаны общие и ступенчатые константы образования комплексных соединений?
8. Как связаны между собой константы образования и константы нестойкости комплексных соединений?
9. Какие комплексные соединения называются аквакомплексы? Приведите примеры.
10. Какие комплексные соединения называются гидроксокомплексы? Приведите примеры.
11. Какие комплексные соединения называются аммиакаты? Приведите примеры.
12. Какие комплексные соединения называются ацидокомплексы? Приведите примеры.
13. Какие комплексные соединения называются карбонильные комплексы, π -комплексы, хелаты? Приведите примеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор надеется, что работа студентов с данным учебным пособием была полезна и позволила успешно освоить первую часть курса «Основы общей и неорганической химии». Примеры решения задач и задания для самостоятельной работы приведены в методическом пособии «Основы общей и неорганической химии. Часть III».

При изучении второй части курса основ общей и неорганической химии, в которой студентам предстоит ознакомиться со свойствами элементов и их соединений, постоянно необходимо будет прибегать к теоретическим вопросам, рассмотренным в данном издании.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 742 с.
2. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-пресс; Л.: Химия, 2005. – 240 с.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие/ Н.Л.Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-пресс, 2002. – 728 с.
4. Гольбрайх, З.Я. Сборник задач и упражнений по химии / З.Я. Гольбрайх, Е.И. Маслов. – М.: АСТ, Астрель, 2007. – 383 с.
5. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2009. – 557 с.
6. Неорганическая химия: физико-химические основы неорганической химии / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 240 с.
7. Неорганическая химия: химия непереходных элементов / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
8. Ступко, Т.В. Основы общей и неорганической химии. Часть III / Т.В. Ступко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2016.
9. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. / Я.А. Угай. – СПб.: ИТК Гранит, 2009. – 463 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ	4
1.1. Основные законы атомно-молекулярного учения.....	4
1.2. Классификация и номенклатура неорганических веществ	12
2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.....	32
2.1. Строение атома.....	32
2.2. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева	51
2.3. Молекулы, кристаллы, химическая связь.....	59
3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ	90
3.1. Элементы химической термодинамики.....	90
3.2. Кинетика. Химическое равновесие	101
4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ.....	120
4.1. Основные понятия о растворах. Равновесия в растворах	120
4.2. Окислительно-восстановительные процессы	148
4.3. Реакции комплексообразования	180
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	210
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	211

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций

Часть I

Ступко Татьяна Владиславовна

Редактор М.М. Ионина

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 15. 04. 2016. Формат 60x90/16. Бумага тип. № 1.

Печать – ризограф. Усл. печ. л. 13,25. Тираж 56 экз. Заказ № 130.

Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117