

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ
БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«Белорусский государственный университет транспорта»

Кафедра «Физика и химия»

ОБЩАЯ ХИМИЯ С ОСНОВАМИ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ И ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Учебно-методическое пособие

Часть I

*Рекомендовано учебно-методическим объединением по образованию
в области транспорта и транспортной деятельности
для обучающихся по специальностям*

1-37 02 05 «Городской электрический транспорт»,

1-37 02 01 «Тяговый состав железнодорожного транспорта (по направлениям)»,

1-37 02 02 «Подвижной состав железнодорожного транспорта»,

*1-37 02 03 «Техническая эксплуатация погрузочно-разгрузочных, путевых,
дорожно-строительных машин и оборудования»,*

1-37 02 05 «Строительство железных дорог, путь и путевое хозяйство»,

1-44 01 03 «Организация перевозок и управление на железнодорожном транспорте»,

*1-44 01 04 «Организация перевозок и управление на речном транспорте»
в качестве учебно-методического пособия*

Гомель 2019

УДК 541.8 (075.8)
ББК 35.69
О17

Авторы: О. А. Ермолович; А. С. Неверов; Е. Ф. Кудина; Д. А. Родченко;
Л. В. Самусева

Рецензенты:– канд. техн. наук доцент **Т. И. Александрова** (ГГУ им. П. О. Сухого);
д-р. техн. наук профессор **В. М. Шаповалов** (ИММС НАН
Беларуси)

О17 **Общая химия** с основами химии высокомолекулярных соединений и вязущих веществ : учеб. Пособие : в 2 ч. Ч. I / О. А. Ермолович [и др.]; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2019 – 146 с.
ISBN 978-985-554-770-0 (ч. I)

На современном уровне в сжатой форме изложены основные теоретические положения и фактический материал курса общей химии: общие понятия и законы, строение вещества, периодический закон, химическая связь, закономерности химических процессов, растворы.

Предназначено для студентов инженерно-технических специальностей.

УДК 541.8 (075.8)
ББК 35.69

ISBN 978-985-554-770-0
ISBN 978-985-554-835-6

© Оформление. БелГУТ, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Знание общей химии является необходимым условием для грамотной и высокопрофессиональной деятельности инженера любой отрасли промышленности. В процессе изучения химии формируется логическое мышление, вырабатывается объективный взгляд на мир в целом, расширяется и углубляется мировоззрение. Химическая подготовка современного работника инженерно-технических специальностей заключается не в накоплении фактических сведений о свойствах различных материалов, не в запоминании существующих технологических рекомендаций, а в создании химического мышления, помогающего решать вопросы качества и многообразные частные проблемы. Инженер непрерывно сталкивается со сложными физико-химическими процессами, со свойствами конструкционных, инструментальных и других технических материалов. Он должен использовать в своей работе достижения химии и активно участвовать в разработке новых материалов и конструкций, выдвигая перед специалистами-химиками определенные задачи.

В связи с интенсивным внедрением химии во все отрасли промышленности резко возрастает поток транспортных перевозок химического сырья и продукции. Знание физико-химических свойств веществ, составляющих опасные грузы, обуславливает профилактику аварийных ситуаций и безопасность на транспорте. Специфика подготовки инженеров транспортных и строительных специальностей Беларуси вызвала необходимость в издании данного учебно-методического пособия, базирующегося на современных разработках ведущих ученых и специалистов в этих отраслях промышленного производства с учетом большого педагогического опыта авторов пособия.

1 ПРЕДМЕТ И ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ

Химия является одной из самых обширных областей естествознания.

Общим философским понятием *материя* объединяется вся совокупность объектов окружающего нас мира. Материя – это философская категория, обозначающая реальность, существующую независимо от сознания человека, но познаваемую человеком посредством наблюдения, эксперимента и теоретического исследования. *Вещество* – одна из основных форм существования материи. Оно представляет собой устойчивое скопление элементарных частиц, обладающих массой покоя. Другая основная форма существования материи – *поле* – представляет собой поток квантов; важнейшей характеристикой поля является *энергия*.

Предмет изучения химии – вещества, их свойства, процессы их превращения и явления, которыми эти процессы сопровождаются. Все вещества – это соединения химических элементов, представляющих собой определенные типы атомов. Химические превращения заключаются в том, что из молекул (или кристаллов) веществ посредством их расчленений и новых соединений и перегруппировок входящих в их состав атомов образуются молекулы (или кристаллы) новых веществ. В настоящее время насчитывается около семи миллионов различных природных и искусственно получаемых химических соединений.

Многочисленные химические соединения, в том числе и простые вещества (т. е. соединения атомов одного элемента), являются основным объектом изучения химии. Химия изучает состав соединений, их строение, свойства, разрабатывает методы их получения, использования и анализа. Примечательно, что молекулы подавляющего большинства известных химических соединений содержат в своем составе атомы углерода. Соединений, не содержащих углерод, известно лишь немногим более трехсот тысяч. В связи с исключительной многочисленностью соединений углерода, важной их ролью в природе и технике и совершенно отличающимися от других соединений свойствами, химия соединений углерода выделена в самостоятельную область, называемую *органической химией*. Химия соединений всех остальных элементов, а также учение о взаимосвязи между химическими элементами являются областью *неорганической химии*. Состав и строение химических соединений и общие закономерности течения химических процессов составляют предмет *общей химии*. Очевидно, что эти общие представления о строении вещества и о закономерностях химических процессов одинаково важны для всех специальных областей химии.

Значение химии в изучении процессов, протекающих в природе, очень велико. В результате длительных физико-химических процессов в недрах Земли образовались залежи угля, торфа, нефти, горючих газов, металлических руд, солей и др. С помощью химии эти залежи используются челове-

ком в различных отраслях его жизни: как для непосредственного потребления, так и в роли сырья для производства разнообразных продуктов.

Химические процессы лежат в основе целого ряда важнейших производств, целью которых является получение черных и цветных металлов, основных химических материалов, удобрений, цемента, стекла, нефтепродуктов, резины, бумаги, искусственного волокна, пластических масс и многих других продуктов. Химия играет важную роль не только при изыскании и оценке исходного сырья, но и при разработке рациональных и экономичных способов его использования.

Современное промышленное производство основных химических материалов, как неорганических, так и органических, осуществляется методами химического синтеза. В качестве исходных материалов для осуществления промышленного синтеза в настоящее время широко используются природные газы, например, газы атмосферы – азот и кислород, а также залегающие в пластах горючие газы, главной составной частью которых является метан. Кроме того, в качестве исходных веществ для химических производств приобрели очень большое значение газы, получаемые попутно при добыче или первичной обработке полезных ископаемых, например коксовый газ, продукты газификации топлива, бедные сернистые газы, попутные нефтяные газы.

Наряду с изысканием и освоением новых видов массового сырья для химических производств постоянно разрабатываются новые и совершенствуются уже известные технологические процессы в направлении роста выхода продукции, улучшения ее качества и, что очень важно, обеспечения охраны окружающей среды.

Современная техника нуждается в новых материалах в исключительно чистом состоянии. Такие материалы необходимы, например, в качестве полупроводников, а также для использования в ядерной технике и для других целей. В связи с этим перед химией стоит важная задача разработки новых методов получения материалов, их очистки.

В современной технике наряду с широким применением металлов в качестве конструкционных, инструментальных и других материалов используются и неметаллические вещества, как простые (графит, алмаз), так и сложные (оксиды, нитриды, карбиды, полимеры).

Свойства материалов очень сильно зависят от температуры и других условий. Эти зависимости современному инженеру необходимо хорошо знать, поскольку разнообразные машины, приборы, аппараты и сооружения эксплуатируются в условиях широкого диапазона температур, давлений, а иногда и в сильно агрессивных средах.

Поверхность изделий и сооружений из металлов при соприкосновении с окружающей средой подвергается механическому и химическому воздействию. Разрушение, вызываемое такими факторами, называется коррозией.

Потери металла от коррозии огромны, поэтому ее изучение и разработка методов защиты металлов имеют особенно важное значение.

При помощи химии в настоящее время решается важная задача по расширению ассортимента и увеличению выпуска синтетических материалов. Так, цветные металлы часто с успехом могут быть заменены пластмассами, которые в ряде случаев являются самостоятельными конструкционными материалами. Различные синтетические материалы в настоящее время используются для производства клея, смазочных материалов, смазочно-охлаждающих жидкостей и т. д. Применение новых полимерных синтетических материалов в промышленности приводит к упрощению технологических схем производства материалов, повышению их физико-механических свойств и химической стойкости изготавливаемых на их основе машин и изделий.

Химия в последнее время играет значительную роль в технологических процессах машиностроения. Наряду с чисто механическими методами обработки металлов в технологию внедряются химические и электрохимические процессы. Применение электрохимической обработки для металлических изделий приводит к их высокой точности и чистоте поверхности. Значительно шире используются сварка и пайка, которые являются сложными физико-химическими процессами. В классических технологических методах обработки металлов (литье, ковка, штамповка и прокат) химия также стала играть весьма значительную роль, поскольку осуществление этих методов в широком диапазоне температур, давлений, составов среды и прочих условий осложняется параллельно текущими физико-химическими процессами, которые необходимо тщательно регулировать.

В России, в состав которой входила Беларусь, уже в XVIII в. химическая промышленность была представлена довольно широко развитой выплавкой чугуна с применением в качестве восстановителя древесного угля, производством стали, высокое качество которой пользовалось заслуженным признанием, переработкой древесины с получением различных продуктов, соляными и другими промыслами. В становлении промышленности в России того времени большую роль сыграли труды Михаила Васильевича Ломоносова (1711–1765), которые явились и основополагающими для химии как науки. Добыча и переработка горючих ископаемых были слабо развиты, хотя в XIX в. Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834–1907) и другими учеными велись работы по изысканию целесообразных способов переработки нефти и использованию ее как химического сырья.

Государство всегда уделяло большое внимание созданию и развитию отечественной химической промышленности, надежному обеспечению ее различными видами природного сырья, энергией, научно-технической базой и кадрами высококвалифицированных специалистов.

В настоящее время развитие химической промышленности характеризуется непрерывным увеличением объемов производства за счет ввода новых мощностей, а также расширения ассортимента продуктов основной химической промышленности. Наиболее быстрыми темпами развиваются производства продуктов органического синтеза – растворителей, пластификаторов, антидетонаторов, антисептиков, моющих средств, консервирующих препаратов, ядохимикатов, флотирующих реагентов и др. Расширилось производство анилинокрасочных, химико-фармацевтических, лакокрасочных и других продуктов. Возникла и развилась промышленность некоторых видов синтетических волокон, синтетических смол, кремнийорганических соединений, пластических масс, пленочных материалов, разных видов синтетического каучука.

Географическое размещение предприятий химической промышленности Республики Беларусь осуществляется в соответствии с государственными интересами. Химические производства создаются на основе современной техники.

Существенно увеличилась роль химии в сельском хозяйстве вследствие возрастающих потребностей производства высокоэффективных концентрированных удобрений, а также получения и выпуска новых, более эффективных средств борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных растений.

Значительна роль химии и в техническом прогрессе машиностроения, приборостроения, электротехники, легкой промышленности, строительной индустрии и т. п., так как разумная замена цветных и черных металлов в отдельных узлах и деталях изделий полимерными материалами и пластмассами не только дает большой экономический эффект, но и способствует в ряде случаев совершенствованию конструкций, повышению качества, надежности и долговечности машин, оборудования и товаров широкого потребления. Развитие химии обеспечивает также возможность дальнейшей индустриализации строительства за счет применения синтетических химических продуктов в промышленности строительных материалов. Благодаря производству синтетических продуктов стало возможным сократить до минимума или полностью прекратить расходование пищевых продуктов для технических целей.

Значение химии в народном хозяйстве не ограничивается изготовлением удобрений для сельского хозяйства, новой химической продукции в необходимых количествах и ассортименте.

В народнохозяйственном комплексе Республики Беларусь сложилась мощная химическая и нефтеперерабатывающая промышленность. Этому способствовали открытие богатых запасов калийных солей в Минской области, нефтяных месторождений Гомельской области, разветвленная сеть железных и автомобильных дорог, магистральные газо- и нефтепроводы, до-

статочны мощные источники водоснабжения, а также наличие квалифицированных кадров, свободных трудовых ресурсов и др.

Химические гиганты выросли по всей территории Беларуси – «Полимир» в Новополоцке, «Беларуськалий» в Солигорске, «Химволокно» в Могилеве, нефтеперерабатывающий завод в Мозыре, «Азот» в Гродно и др.

Внедрение химии в различные отрасли, а также опережающие темпы роста химической промышленности, т. е. химизация народного хозяйства, имеют важное экономическое и экологическое значение.

Республика Беларусь, расположенная в центре Европы, является крупным транспортным комплексом, обеспечивающим перевозки разнообразных грузов в разных направлениях и различными видами транспорта. При этом государство ввозит для собственных нужд значительную часть сырьевых и энергоресурсов, экспортируя продукты нефтепереработки, минеральные удобрения и прочие грузы.

Инженеры транспортных специальностей на практике имеют дело с грузами различных категорий опасности и сталкиваются с вопросами их хранения, погрузки, выгрузки и транспортировки. Знания, которые позволят принимать правильные и рациональные решения при возникновении аварийных ситуаций с различными последствиями, и их профилактика базируются на знании химии.

2 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Определение химии. Современная химия является одной из естественных наук и представляет собой систему отдельных дисциплин: общей, неорганической, аналитической, органической, физической и коллоидной химии, геохимии, космохимии и т. д.

Химия – наука, изучающая процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и структуры, условия и пути превращения одних веществ в другие.

Таким образом, главным объектом химии как науки являются вещества и их превращения.

Известны две формы существования материи как объективной реальности: *вещество и поле*. **Вещество** – материальное образование, состоящее из элементарных частиц, имеющих собственную массу, или массу покоя. К элементарным частицам с конечной массой покоя относятся электроны и позитроны (лептоны), протоны, нейтроны (нуклоны), гипероны и другие тяжелые частицы (барионы). Промежуточные по массе частицы между лептонами и нуклонами называют мезонами. Мезоны и барионы вместе именуются адронами. Все вещества в конечном итоге состоят из атомов, следовательно, из электронов, протонов и нейтронов.

В отличие от вещества, *поле* – материальная среда, в которой осуществляется взаимодействие частиц. Так, в электромагнитном поле происходит взаимодействие между заряженными частицами, а ядерное поле осуществляет взаимодействие между нуклонами и т. п. Полевая форма материи не является непосредственным объектом химии и проявляется, прежде всего, энергетическими характеристиками, хотя и обладает массой.

В определении химии подчеркивается взаимосвязь химической и других форм движения материи. Движение есть способ существования материи, ее коренное и неотъемлемое свойство. Многообразные явления Вселенной, несмотря на их качественное различие, представляют собой различные формы и виды движущейся материи. Специфика химической формы движения материи – изменение состава вещества. Химические процессы образования и разрушения веществ всегда сопровождаются изменением их состава и структуры. При этом разрываются, вновь возникают или перераспределяются химические связи между атомами, входящими в состав вещества.

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

Химические реакции – превращение одних веществ в другие путем изменения состава и химического строения.

2.1 Фундаментальные теории и законы химии

К числу основополагающих определений химии и естествознания относятся атомно-молекулярная теория, закон сохранения массы и энергии, Периодическая система и теория химического строения.

Атомно-молекулярная теория. Одним из создателей атомно-молекулярного учения и первооткрывателем закона сохранения массы веществ является М. В. Ломоносов. Его по праву считают основателем *научной химии*. М. В. Ломоносов предложил две ступени в строении вещества: *элементы* (в нашем понимании – атомы) и *корпускулы* (молекулы). Согласно М. В. Ломоносову, молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, а молекулы сложных веществ – из разных. Всеобщее признание атомно-молекулярная теория получила вначале XIX в. после утверждения в химии атомистики Дальтона. С тех пор главным объектом исследования химии стали *молекулы*. Химией молекул продолжает оставаться современная органическая химия, а большинство неорганических веществ не имеют молекулярной структуры. В последнем случае макротела состоят либо из атомов одного и того же химического элемента, либо из атомов разных элементов. Признание немолекулярной формы существования твердого вещества приводит к необходимости пересмотра некоторых положений химиче-

ской атомистики, модернизации основных законов и понятий, справедливых для пневматической (газовой) химии.

Периодический закон. Важнейшей задачей неорганической химии является изучение свойств элементов и выявление общих закономерностей их химического взаимодействия между собой. Самое важное и значимое научное обобщение в решении этой проблемы сделал Д. И. Менделеев, который открыл Периодический закон и представил его графическое выражение – Периодическую систему. Вследствие этого открытия стало возможным химическое предвидение, предсказание новых фактов. Поэтому Менделеев является основоположником современной химии.

Периодический закон в редакции Д. И. Менделеева: *«Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от их атомных масс»*.

Периодический закон Менделеева является основой естественной систематики химических элементов. *Химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра*. Закономерности изменения свойств химических элементов определяются Периодическим законом. С помощью Периодического закона был разъяснен физический смысл учения о строении атомов, заключающийся в том, что периодичность изменения свойств элементов и их соединений зависит от периодически повторяющейся сходной структуры электронной оболочки их атомов. Химические и некоторые физические свойства элементов зависят от структуры электронной оболочки и особенно ее наружных слоев. Именно поэтому Периодический закон Д. И. Менделеева является научной основой изучения основных свойств элементов и их соединений: кислотно-основных, окислительно-восстановительных, каталитических, комплексообразовательных, полупроводниковых, металлохимических, кристаллохимических, радиохимических и т. п. Помимо теории строения атома Периодическая система элементов сыграла большую роль в учении о естественной и искусственной радиоактивности, освобождении внутриядерной энергии. В настоящее время синтез заурановых и заплутониевых элементов немислим без Периодической системы, не говоря уже о том, что геохимия и космохимия полностью основываются на ней. Периодический закон и Периодическая система непрерывно развиваются и уточняются. Доказательством тому служит современная формулировка Периодического закона: *«Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов»*. Таким образом, положительный заряд ядра (а не атомная масса) оказался более точным аргументом, от которого зависят свойства элементов и их соединений.

Закон сохранения массы и энергии. В 1760 г. М. В. Ломоносов сформулировал единый закон сохранения массы и энергии: «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 своею силою другое, столько же оные у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает». Однако до начала XX в. эти законы обычно рассматривались независимо друг от друга. Химия в основном имела дело с законом сохранения массы вещества, а физика – с законом сохранения энергии. В 1905 г. основоположник современной физики А. Эйнштейн показал, что между массой и энергией существует взаимосвязь, выражаемая уравнением

$$E = mc^2,$$

где E – энергия тела;

m – масса тела;

c – скорость света в вакууме.

Газовые законы химии. При определении атомной массы элемента Дальтон исходил из понятия атомной массы и результатов химического анализа. Однако для установления правильных атомных масс элементов указанные исходные позиции Дальтона оказались недостаточными. Необходимо было дополнить атомистику Дальтона ясными представлениями о молекулах. На этом пути важную роль сыграли газовые законы и особенно закон объемных отношений Гей-Люссака и закон Авогадро. Экспериментальные исследования по изучению химических реакций между газообразными веществами привели Гей-Люссака к открытию закона объемных отношений (1808): *«При неизменных температуре и давлении объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа»*. Так, при образовании хлорида водорода из простых веществ объемы реагирующих и получающихся газов относятся друг к другу как 1:1:2. А при синтезе воды из простых веществ это отношение равно 2:1:2. Эти пропорции небольших и целых чисел нельзя объяснить, исходя из атомистики Дальтона. Закон объемных отношений нашел объяснение в гипотезах Авогадро (1811):

1 В равных объемах разных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится равное количество молекул.

2 Молекулы простых газообразных веществ, таких как водород, кислород, азот, хлор и др., состоят из двух атомов.

Таким образом, обе гипотезы Авогадро получили опытное подтверждение в газовой химии. Первая гипотеза впоследствии превратилась в один из основных законов идеальных газов, имеющих первостепенное значение для химии. Из закона Авогадро вытекают два очень важных следствия:

1 Молекулярная масса газа или пара равна произведению его плотности по отношению к любому другому газу на молекулярную массу последнего. При этом под плотностью понимают отношение массы определенного объема данного газа к массе такого же объема другого газа (при одинаковых температуре и давлении), молекулярная масса которого известна.

2 Моль любого газа при нормальных условиях (273 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па) занимает объем 22,4 л. В условиях, отличных от нормальных, объем любого количества газа может быть рассчитан из уравнения Клайперона – Менделеева:

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

где P – давление;

V – объем газа,

m – масса газа;

M – молекулярная масса;

$m/M = n$ – число молей;

R – молярная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Атомная масса. Молекулярная масса. Молярная масса

В настоящее время атомная масса – одна из фундаментальных характеристик химического элемента. Она служит основой для всевозможных стехиометрических расчетов по химическим формулам и уравнениям, вычисления молекулярных масс химических соединений. Понятие атомной массы применимо не только к элементам (*элементная масса*), но и к отдельным изотопам (*изотопная масса*).

Физико-химические методы определения атомных масс дают величину элементной массы. Только для моноизотопных элементов, представленных единственным природным изотопом, элементная масса совпадает с изотопной. Современные точные физические методы установления атомных масс (например, масс-спектрокопия) позволяют получать значения изотопных масс. Поэтому для установления атомной массы необходимо еще знать изотопный состав элемента.

Долгое время в качестве единицы атомной массы была принята 1/16 средней массы атомов природного кислорода, состоящего из изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . Эта единица составляла основу *химической шкалы* атомных масс. В основе же *физической шкалы* лежала 1/16 массы изотопа ^{16}O . Переходный множитель от одной шкалы к другой составляет 1,000275. Существование двух шкал атомных масс создавало определенные трудности. Разница между ними намного превышала точность определения атомных масс современными физическими и физико-химическими методами. В 1916 г. Международный союз по теоретической и прикладной химии (IUPAC) утвердил единую *углеродную шкалу* атомных масс. Основа ее – атомная единица мас-

сы (а.е.м.) – равна $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C . По углеродной шкале относительные атомные массы водорода и кислорода соответственно равны 1,00798 и 15,9994. Таким образом, **атомная (элементная) масса** – среднее значение массы атома химического элемента, выраженное в атомных единицах массы. **Молекулярная масса** – масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы; она равна сумме масс всех атомов, из которых состоит молекула (молекулярная масса в действительности представляет собой среднюю массу молекулы с учетом изотопного состава элементов, образующих данное соединение).

В практической химии важной единицей количества вещества является *моль*. В 1 моле содержится столько структурных единиц (атомы, молекулы или др.), сколько атомов в 12 г изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. Число структурных единиц, содержащихся в 1 моле вещества, равно $6,022 \cdot 10^{23}$ моль – постоянная Авогадро. Масса 1 моля данного вещества, выраженная в граммах, называется его *молярной (мольной) массой*. Так, молярная масса молекулярного кислорода равна 31,9988 г/моль, а атомарного водорода – 1,0079 г/моль. Молярная масса вещества в граммах численно равна его молекулярной (атомной) массе, выраженной в атомных единицах массы.

Закон постоянства состава. «Состав молекулярного соединения остается постоянным независимо от способа его получения». В отсутствие молекулярной структуры его состав зависит от условий получения и предыдущей обработки. Возьмем, к примеру, аммиак (NH_3). Независимо от способов получения (прямой синтез из простых веществ, разложение аммонийных солей, действие кислот на нитриды активных металлов и т. п.), состав молекулы аммиака всегда постоянен и неизменен: на атом азота приходится три атома водорода. А для оксида титана (II) TiO состав соединения зависит от условий получения и предыдущей обработки. Оксид титана (II) представляет собой фазу, состоящую из огромного числа атомов (порядка постоянной Авогадро), которая и определяет свойства этого соединения. Это ярчайший пример перехода количества в качество: коллектив из колоссального числа частиц обладает уже новым качеством – непостоянством состава.

Закон эквивалентов. *Вещества вступают в химические реакции в строго определенных массовых соотношениях, пропорциональных их эквивалентам.*

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основных реакциях эквивалентна одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону.

В химии обычно пользуются понятием эквивалентная масса (m_3), т. е. массой 1 эквивалента вещества. Размерность эквивалентной массы – г/моль. Эквивалентная масса элемента определяется как отношение атомной массы к его валентности:

$$m_{\text{э}} = \frac{A}{B},$$

где A – атомная масса элемента;

B – валентность элемента.

Так, эквивалентная масса серы в SO_2 и в SO_3 определяется как $32/4$ и $32/6$ г/моль.

Эквивалентная масса кислоты равна отношению молярной массы кислоты к числу атомов водорода в ней, которые она способна отдавать в раствор при диссоциации:

$$m_{\text{эH}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{к-ты}}}{n_{\text{H}}} = \frac{1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{эHCl}} = \frac{1 + 35,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{эCH}_3\text{COOH}} = \frac{60}{1} = 60 \text{ г/моль} (\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+).$$

Эквивалентная масса гидроксида равна отношению молярной массы к числу гидроксильных групп:

$$m_{\text{эNaOH}} = \frac{M_{\text{основания}}}{n_{\text{OH}}} = \frac{23 + 16 + 1}{1} = 40 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{эCa(OH)}_2} = \frac{40 + 2(16 + 1)}{2} = 74 \text{ г/моль}.$$

Эквивалентная масса оксида и соли определяется как отношение молярной массы соединения к произведению числа атомов элемента на его валентность:

$$m_{\text{эCO}_2} = \frac{M_{\text{оксида}}}{B_{\text{эл-та}} \cdot n_{\text{эл-та}}} = \frac{12 + 16 \cdot 2}{4} = 11 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{эAl}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot 27 + 16 \cdot 3}{6} = 32,97 \text{ г/моль}.$$

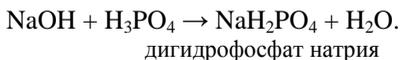
$$m_{\text{эAl}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{соли}}}{B_{\text{ме}} \cdot n_{\text{ме}}} = \frac{2 \cdot 27 + 3(32 + 16 \cdot 4)}{6} = 57 \text{ г/моль}.$$

Эквивалент (эквивалентная масса) сложного вещества, как и эквивалент (эквивалентная масса) элемента, может иметь различные значения и зависит от того, в какую реакцию вступает это вещество.

Так, в реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CaOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ участвует только один атом водорода, поэтому

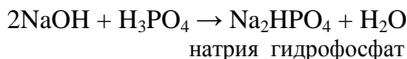
$$m_{\text{э Ca}(\text{OH})_2} = 74 / 1 = 74 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса кислоты может быть различной в зависимости от реакции, в которой участвует кислота. Если замещается только 1 атом водорода в многоосновной кислоте, то кислота в данной реакции будет одноосновной. Рассмотрим реакцию взаимодействия фосфорной кислоты с гидроксидом натрия:



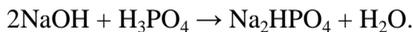
В первом случае при образовании дигидрофосфата натрия из молекулы фосфорной кислоты участвует один атом водорода и эквивалентная масса H_3PO_4 для этой реакции равна:

$$m_{\text{э}(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ преобраз NaH}_2\text{PO}_4)} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{1} = \frac{98}{1} = 98 \text{ г/моль};$$



Во втором случае при образовании гидрофосфата натрия из молекулы фосфорной кислоты участвуют в реакции два атома водорода, и эквивалентная масса H_3PO_4 для этой реакции равна

$$m_{\text{э}(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ преобраз Na}_2\text{HPO}_4)} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$



В третьем случае при образовании фосфата натрия из молекулы фосфорной кислоты участвуют в реакции три атома водорода, и эквивалентная масса H_3PO_4 для этой реакции равна:

$$m_{\text{э}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль.}$$

Математические выражения закона эквивалентов записываются следующим образом:

$$\frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{э в-ва}}} = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{э O}}},$$

где $m_{\text{э в-ва}}$ – эквивалентная масса вещества, г/моль;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г;

m_{O} – масса кислорода, г;

$m_{\text{э O}}$ – эквивалентная масса кислорода, г/моль.

В тех случаях, когда в реакциях участвуют газы, нет необходимости выражать их эквиваленты при помощи единиц массы. Так как объем газа при постоянных температуре и давлении прямо пропорционален его массе, то закон эквивалентов может быть сформулирован: «*Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам)*».

$$\frac{m_{\text{эл-га}}}{m_{\text{э эл-га}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{э газа}}},$$

где $V_{\text{газа}}$ – объем вытесненного газа, дм^3 ;

$V_{\text{э газа}}$ – эквивалентный объем газа, дм^3 .

При этом эквивалентный объем для водорода равен $11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}$, а для кислорода – $5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}$, исходя из молярного объема газа $22,4 \text{ дм}^3$ при нормальных условиях.

Пример 1. Вычислите эквивалентную массу кислоты, 2 г которой содержат 0,1 г водорода, способного замещаться на металл.

Решение. По закону эквивалентов: $m_1/m_2 = m_{\text{э(1)}}/m_{\text{э(2)}}$, где эквивалентная масса водорода $m_{\text{э H}} = 1 \text{ г/моль}$. Подставляем данные задачи в выражение и получаем

$$m_{\text{э(1)}} = m_1 m_{\text{э(2)}}/m_2 = 2 \cdot 1/0,1 = 20 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. На восстановление 2 г оксида металла израсходовано 920 см^3 водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислите эквивалентные массы оксида и металла.

Решение. Исходя из закона эквивалентов $m_1/V_2 = m_{\text{э(1)}}/V_{\text{э(2)}}$, где эквивалентный объем водорода равен $11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}$, получаем

$$m_{\text{э(1)}} = m_1 V_{\text{э(2)}}/V_2 = 2 \cdot 11,2/0,92 = 24,3 \text{ г/моль}.$$

Находим эквивалентную массу металла из соотношения

$$m_{\text{э оксида}} = m_{\text{э металла}} + 8; \quad m_{\text{э Me}} = 24,3 - 8 = 16,3 \text{ г/моль}.$$

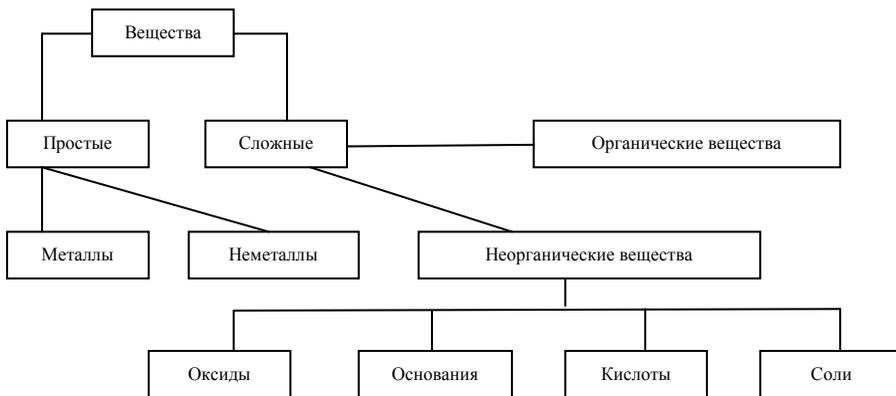
Закон кратных отношений. Если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то массовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовое количество другого, относятся между собой как небольшие целые числа. Для соединений, не имеющих молекулярной структуры, массовые количества одного из них, прихо-

дящиеся на одно и то же количество другого, могут относиться между собой как дробные числа.

Так, например в оксидах углерода CO_2 , CO и C_3O_2 массовые части углерода, приходящиеся на одну и ту же массовую часть кислорода, например на 16, относятся между собой как целые небольшие числа 1:2:3. Отношения массовых частей кислорода, приходящихся на одну и ту же массовую часть титана в оксидах переменного состава $\text{TiO}_{0,58-1,33}$, $\text{TiO}_{1,45-1,56}$ и $\text{TiO}_{1,9-2,0}$ выражаются дробными числами. Только у оксидов стехиометрического состава TiO , $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{TiO}_{1,5})$ и TiO_2 массовые количества кислорода на постоянную массовую часть титана относятся между собой как 2:3:4.

3 КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Химия охватывает изучение превращений химических веществ, поэтому очень важна классификация химических соединений. Под *классификацией* понимают объединение разнообразных и многочисленных соединений в определенные группы или классы, обладающие сходными свойствами. С проблемой классификации близко связана проблема *номенклатуры*, т. е. системы названий этих веществ. Как классификация, так и номенклатура химических соединений формировались на протяжении столетий, поэтому они не всегда являются логическими и отражают исторический путь развития науки.



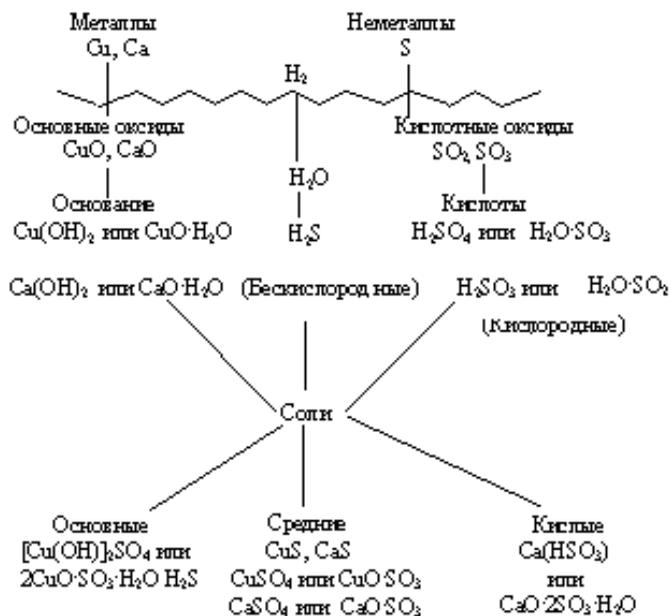
Индивидуальные химические вещества принято делить на две группы: немногочисленную группу *простых* веществ (их, с учетом аллотропных модификаций, насчитывается около 400) и очень многочисленную группу *сложных* веществ.

Сложные вещества обычно делят на четыре важнейших класса: *оксиды, основания (гидроксиды), кислоты и соли.*

Приведенная первичная классификация уже с самого начала оказывается несовершенной. Например, в ней нет места для аммиака, соединений металлов с водородом, азотом, углеродом, фосфором и т. д., соединений неметаллов с другими неметаллами и т. д.

Перед тем как рассмотреть более детально каждый из классов неорганических соединений, целесообразно взглянуть на схему, отражающую генетическую связь типичных классов соединений.

В верхней части схемы помещены две группы простых веществ – металлы и неметаллы, а также водород, строение атома которого отличается от строения атомов других элементов. На валентном слое атома водорода находится один электрон, как у щелочных металлов; в то же время, до заполнения электронного слоя оболочки ближайшего инертного газа – гелия – ему недостает также одного электрона, что роднит его с галогенами.



Волнистая черта отделяет простые вещества от сложных; она символизирует, что «пересечение» этой границы обязательно затрагивает валентные оболочки атомов в простых веществах, следовательно, *любая реакция с участием простых веществ будет окислительно-восстановительной*.

В левой части схемы под металлами помещены их типичные соединения – основные оксиды и основания, в правой части схемы помещены соединения, типичные для неметаллов, – кислотные оксиды и кислоты. Водород, поме-

щенный в верхней части схемы, дает очень специфический, идеально амфотерный оксид – воду (H_2O), которая в комбинации с основным оксидом дает основание, а с кислотным – кислоту. Водород в сочетании с неметаллами образует бескислородные кислоты. В нижней части схемы помещены соли, которые, с одной стороны, отвечают соединению металла с неметаллом, а с другой – комбинации основного оксида с кислотным.

Приведенная схема до некоторой степени отражает и возможности протекания химических реакций – как правило, в химическое взаимодействие вступают соединения, принадлежащие к разным половинам схемы. Так, основные оксиды реагируют с кислотными оксидами, кислотами и кислыми солями; кислоты реагируют с металлами, основными оксидами, основаниями, основными и средними солями. Естественно, что такая схема не дает исчерпывающей информации обо всех возможных реакциях, однако она отражает основные типы реакций.

Классификация и номенклатура оксидов

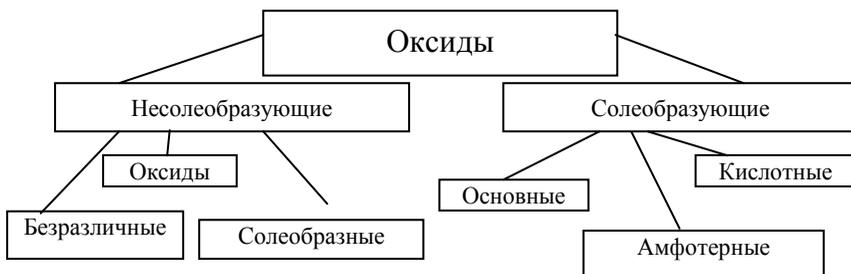
Основания (гидроксиды металлов)

Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Оксиды делят на две группы: *солеобразующие* и *несолеобразующие*, а каждую из групп, в свою очередь, подразделяют на несколько подгрупп.

Многие элементы Периодической системы Д. И. Менделеева проявляют переменную валентность и дают оксиды различного состава, поэтому, прежде всего, следует рассмотреть *номенклатуру оксидов*.

Номенклатура химических соединений формировалась и складывалась по мере накопления фактического материала. Поначалу, когда количество известных соединений было невелико, широко применяли *тривиальные названия*, специфические для каждого соединения, не отражающие состава, строения и свойства вещества, – *сурик, глет, жженая магнезия, железная окалина, веселящий газ, белый мышьяк* (Pb_3O_4 , PbO , MgO , Fe_3O_4 , N_2O , As_2O_3 соответственно).



На смену такой номенклатуре пришла *полусистематическая*, стали указывать количество атомов кислорода, появились термины: *закись* – для более низких, *окись* – для более высоких степеней окисления, *ангидрид* – для оксидов кислотного характера

К настоящему времени осуществлен переход на современную *международную номенклатуру*. Согласно этой номенклатуре любой оксид называют *оксидом с указанием римскими цифрами степени окисления элемента*, например: SO_2 – оксид серы (IV), SO_3 – оксид серы (VI), CrO – оксид хрома (II), Cr_2O_3 – оксид хрома (III), CrO_3 – оксид хрома (VI).

Однако до сих пор в учебниках, пособиях, химической литературе встречаются и старые наименования оксидов (в старых названиях вместо оксида чаще использовался термин «окисел»). Некоторые примеры сопоставления предыдущих и современной международной номенклатур представлены в таблице 1.

Свойства *несолеобразующих* оксидов в данном разделе не рассматриваются; наиболее важные из них (CO , NO , H_2O_2 , Na_2O_2) будут описаны в разделах, посвященных химии соответствующих элементов. *Солеобразующие оксиды* принято делить на три группы (*основные, амфотерные, кислотные*).

Таблица 1 – Номенклатура оксидов

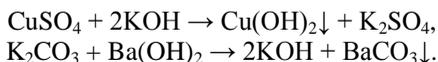
Формула	Тривиальное название	Современное название
N_2O	Закись азота, веселящий газ	Оксид азота (I)
NO	Окись азота	Оксид азота (II)
N_2O_3	Азотистый ангидрид, трехокись азота	Оксид азота (III)
NO_2	Двуокись азота	Оксид азота (IV)
N_2O_5	Азотный ангидрид, пятиокись азота	Оксид азота (V)
SO_2	Сернистый ангидрид, двуокись серы	Оксид серы (IV)
SO_3	Серный ангидрид, трехокись серы	Оксид серы (VI)
Fe_3O_4	Железная окалина	Оксид железа (II, III)
CO	Окись углерода, угарный газ	Оксид углерода (II)
CO_2	Двуокись углерода, углекислый газ	Оксид углерода (IV)

По современной номенклатуре основания принято называть *гидроксидами элементов с указанием степени окисления*: KOH – гидроксид калия, NaOH – гидроксид натрия, Ca(OH)_2 – гидроксид кальция, Cr(OH)_2 – гидроксид хрома (II), Cr(OH)_3 – гидроксид хрома (III).

Гидроксиды металлов принято делить на две группы: *растворимые в воде* (образованные щелочными и щелочноземельными металлами и поэтому называемые *щелочами*) и *нерастворимые в воде*. Основное различие между ними заключается в том, что концентрация ионов OH^- в растворах щелочей достаточно высока, для нерастворимых же оснований она определяется растворимостью вещества и обычно очень мала. Тем не менее, наибольшие

равновесные концентрации иона OH^- даже в растворах нерастворимых оснований определяют свойства этого класса соединений.

Основным методом получения оснований является реакция обмена, с помощью которой могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые основания:

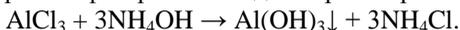


При получении этим методом растворимых оснований в осадок выпадает нерастворимая соль.

При получении нерастворимых в воде оснований, обладающих амфотерными свойствами, следует избегать избытка щелочи, так как может произойти растворение амфотерного основания, например



В аналогичных случаях для получения гидроксидов используют гидроксид аммония, в котором амфотерные оксиды не растворяются



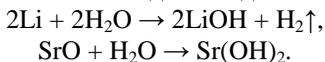
Гидроксиды серебра, ртути настолько легко распадаются, что при попытке их получения с помощью обменной реакции вместо гидроксидов выпадают оксиды



Щелочи в промышленности обычно получают электролизом водных растворов хлоридов



Щелочи могут быть также получены взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:



Кислоты

Содержание понятий «кислота» и «основание» в процессе развития химии существенно изменялось. В 1778 г. А. Лавуазье была предложена *кислородная теория кислот*, согласно которой общие свойства кислот обусловлены наличием в них атомов кислорода. Однако кислотными свойствами обладает и ряд веществ (HCl , HCN и др.), не содержащих кислород. И наоборот, многие вещества (оксиды металлов и некоторых неметаллов) содержат кислород, но кислотных свойств не проявляют.

В начале XIX в. Ю. Либих выдвинул *водородную теорию кислот*, согласно которой кислотой является водородное соединение, способное замещать атомы водорода на металл. Но это определение не отражало суще-

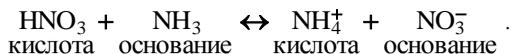
ственное свойство кислот – способность вступать в реакцию нейтрализации с основаниями.

В конце XIX в. С. Аррениусом и В. Оствальдом разработаны новые определения кислот и оснований на базе теории электролитической диссоциации. Кислотой по их теории называется электронейтральное вещество, которое при растворении в воде диссоциирует с образованием ионов H^+ , а основанием – электронейтральное вещество, которое в этом случае образует ионы OH^- . Однако *теория кислот и оснований Аррениуса – Оствальда* полностью применима только к водным растворам веществ.

Согласно *протонной теории* кислот и оснований, предложенной И. Бренстедом, кислотой называют вещество, отщепляющее при данной реакции протоны, а основанием – вещество, способное принимать протоны. Любая реакция отщепления протона выражается уравнением



На базе таких представлений понятными становятся основные свойства аммиака, который за счет неподеленной пары электронов атома азота эффективно принимает протон при взаимодействии с кислотами, образуя за счет донорно-акцепторной связи ион аммония

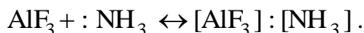


Представления о кислотно-основном взаимодействии легли в основу *теории сольвосистем* Г. Кэди, Э. Франклина и Ч. Крауса, согласно которой кислота – растворимое вещество, способное прямой диссоциацией или посредством реакции с растворителем образовывать катион, а основание – растворимое вещество, способное в этом случае образовывать анион.

Еще более общее определение кислот и оснований дано Г. Льюисом, который предположил, что кислотно-основные взаимодействия совсем необязательно происходят с переносом протона. В определении кислот и оснований по Льюису основная роль отводится участию электронных пар в химическом взаимодействии.

Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько пар электронов, называют кислотами Льюиса.

Так, например, фторид алюминия AlF_3 – кислота, способная принимать электронную пару при взаимодействии с аммиаком



Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют **основаниями Льюиса**. В рассмотренном примере аммиак является основанием.

Определения Г. Льюиса охватывают все кислотно-основные процессы, рассмотренные ранее предложенными теориями. В таблице 2 сопоставлены различные определения кислот и оснований, используемые в настоящее время.

Таблица 2 – Сопоставление определений кислот и оснований

Класс веществ	Определение кислот и оснований		
	по Аррениусу	по Бренстеду – Лоури	по Льюису
Кислоты	Отдают OH^-	Отдают H^+	Принимают электронные пары
Основания	Отдают OH^+	Принимают H^+	Отдают электронные пары

Теория Льюиса дает более глубокое понимание механизма кислотно-основных процессов, однако она оказалась несостоятельной в решении вопроса о силе кислот. Поэтому обычно для объяснения кислотно-основных свойств протонных кислот используют теорию Бренстеда – Лоури, а в процессах с комплексообразованием – теорию Льюиса.

В последнее время получила также распространение *апротонная теория кислот и оснований* М. И. Усановича. По этой теории кислота – вещество, способное отдавать катионы, которые соединяются с анионами и электронами или нейтрализуют кислоты с образованием солей. Теория Усановича – самая общая из всех приведенных и содержит все предшествующие определения кислот и оснований. Однако согласно этой теории все химические реакции следует относить к разряду кислотно-основных, что снижает ее избирательную ценность.

Номенклатура и классификация кислот

Поскольку существуют различные определения кислот, то их классификация и номенклатура довольно условны.

По числу атомов водорода, способных к отщеплению в водном растворе, кислоты делят на *одноосновные* (HF , HNO_2), *двухосновные* (H_2CO_3 , H_2SO_4) и *трехосновные* (H_3PO_4).

По составу кислоты делят на *кислородсодержащие* (HClO_4 , HNO_3) и *бескислородные* (HCl , H_2S).

Принято названия *кислородных кислот* производить от названия металла с прибавлением окончаний **-ная**, **-вая**, если степень окисления металла равна номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: **-оватая**, **-истая**, **-оватистая**:

HClO_4 – хлорная кислота,

H_3AsO_4 – мышьяковая кислота,

HClO_3 – хлорноватая кислота,
 HClO_2 – хлористая кислота,
 HClO – хлорноватистая кислота
 H_2CO_3 – угольная кислота,

HNO_3 – азотная кислота,
 HNO_2 – азотистая кислота,
 H_2SO_4 – серная кислота,
 H_2SO_3 – сернистая кислота.

Названия бескислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончания **водородная**:

HF – фторводородная кислота,
 HCl – хлорводородная кислота,
 HBr – бромводородная кислота,

HI – иодоводородная кислота,
 H_2S – сероводородная кислота,
 H_2Se – селеноводородная кислота.

Классификация и номенклатура. Соли принято делить на три группы: *средние, кислые и основные*. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на атомы металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.

Существуют также некоторые другие типы солей, например *двойные соли*, в которых содержатся два разных катиона и один анион: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); *смешанные соли*, в которых содержится один катион и два разных аниона: CaOCl_2 (или $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$); *комплексные соли*, в состав которых входит *комплексный ион*, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими *лигандами*: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровяная соль, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровяная соль, $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$, $[\text{Al}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; *гидратные соли (кристаллогидраты)*, в которых содержатся молекулы кристаллизационной воды: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль).

Название солей образуется из названия аниона, за которым следует название катиона.

Для солей бескислородных кислот к названию неметалла добавляется суффикс **-ид-**, например хлорид натрия NaCl , сульфид железа (II) FeS и др.

При наименовании солей кислородосодержащих кислот к латинскому корню названия элемента добавляются окончания **-ат-** для высших степеней окисления, **-ит-** для более низких (для некоторых кислот используется приставка **гипо-** при низких степенях окисления неметалла; для солей хлорной и марганцовой кислот используется приставка **пер-**): карбонат кальция CaCO_3 , сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сульфит железа (II) FeSO_3 , гипохлорит калия KOCl , хлорит калия KClO_2 , хлорат калия KClO_3 , перхлорат калия KClO_4 , перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Кислые и основные соли можно рассматривать как продукт неполного превращения кислот и оснований. По международной номенклатуре атом водорода, входящий в состав кислой соли, обозначается приставкой **гидро-**, а группа OH – приставкой **гидрокси-**: NaHS – гидросульфид натрия,

NaHSO_3 – гидросульфит натрия, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ – гидроксихлорид магния, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксихлорид алюминия.

В названиях *комплексных ионов* сначала указываются лиганды. Название комплексного иона завершается названием металла с указанием соответствующей степени окисления (римскими цифрами в скобках). В названиях *комплексных катионов* используются *русские названия металлов*, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамминмеди (II), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ – сульфат диамминсеребра (I). В названиях *комплексных анионов* используются *латинские названия металлов* с суффиксом *-ат-*, например: $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_2]$ – тетрагидроксиалюминат калия, $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксихромат натрия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия.

Названия *гидратных солей* образуются двумя способами. Можно воспользоваться системой наименования комплексных катионов, описанной выше; например, медный купорос $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ (или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в таком случае будет называться сульфат пентаакво меди (II). Однако для наиболее известных гидратных солей чаще всего степень гидратации указывают численной приставкой к слову «*гидрат*», например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – декагидрат сульфата натрия, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат хлорида кальция.

4 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

4.1 Основные сведения о строении атома

Понятие атома как мельчайшей неделимой частицы вещества было предложено в V–VI вв. до н. э. греческими философами Левкиппом и Демокритом. Согласно Демокриту, Вселенная – это движущаяся материя, атомы веществ и пустота. Вечно движущиеся атомы, соединяясь, создают все вещи. Каждый атом неделим, конечен и имеет определенную форму. Атомы настолько малы, что чувственно не воспринимаемы. Различие в видах атомов, составляющих тело, и в их взаимном расположении определяет несходство состоящих из атомов тел. Атомы имеют разные размеры и форму и находятся в вечном движении, сталкивании, отталкивании и первичном движении – вибрации. Хотя в основе этих представлений чисто умозрительные соображения, справедливость многих из них не отрицается наукой и сегодня.

В дальнейшем представление об атомном строении вещества было заменено теорией элементов Аристотеля. Лишь в XVI в. Джордано Бруно вновь вернулся к понятию атома. Дж. Дальтон (1803 г.) связал количественный состав вещества с его атомным составом (закон кратных отношений), но только на I Международном химическом конгрессе (1860 г.) атомная теория получила всеобщее признание. Вплоть до конца XIX в. атом рассматривался как неделимая частица.

Экспериментальные факты, свидетельствовавшие о сложной структуре атома, были получены при исследовании электролиза, природы катодных и каналовых лучей, радиоактивности элементов и оптических спектров атомов. Было установлено, что все атомы содержат электроны – мельчайшие частицы, имеющие массу $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ кг и заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Поскольку в своем нормальном состоянии атом – частица нейтральная, естественно было допустить, что кроме электронов он содержит и положительные заряды. В 1903 г. Дж. Томсон предложил первую (капельную) модель атома. Согласно этой модели, положительный заряд распределен равномерно по всему объему атома, а нейтрализуется он электронами, «плавающими в этом море положительного электричества». Последующие исследования опровергли точку зрения Томсона.

Основную роль в создании планетарной модели атома сыграли опыты Э. Резерфорда по изучению рассеяния α -частиц тонкими листками слюды. Аналогичные эксперименты провели его сотрудники Х. Гейгер и Э. Марсден, используя в качестве рассеивающего вещества золотую фольгу.

Схема эксперимента приведена на рисунке 1. Источник α -излучения **И** помещали в свинцовый кубик **К** с просверленным в нем каналом, чтобы получить поток α -частиц, летящих в определенном направлении. Попадая на экран **Э**, покрытый **ZnS**, α -частицы вызывали его свечение, причем в лупу **Л** можно было увидеть и подсчитать отдельные вспышки при попадании α -частиц. Между источником излучения и экраном помещали тонкую металлическую фольгу **М** (выполненную из золота толщиной ~ 2000 атомов). Перемещая экран по дуге **Д**, можно было фиксировать рассеяние α -частиц при прохождении через фольгу.

Оказалось, что большинство α -частиц проходит через фольгу, не изменяя своего направления, и только очень незначительная часть изменяет его, причем отдельные частицы делают очень резко или даже отбрасываются назад.

Результаты работ были опубликованы в 1909 г., а двумя годами позже Резерфорд дал теоретическое толкование результатов экспериментов. Он предположил, что большая часть массы атома и его положительный заряд сосредоточены в той части атома, которую он назвал ядром. Именно потому, что площадь, занимаемая ядром, очень мала (10^{-8} площади сечения атома), большинство α -частиц проходило через фольгу, не изменяя своей траектории, и только малая их доля отклонялась на углы более 90° . Резерфорд предложил принципиально новую, планетарную (ядерную) модель атома: в центре атома расположено тяжелое положительно заряженное ядро (размеры его $\sim 10^{-12}$ см), вокруг которого вращаются электроны, подобно планетам вокруг Солнца.

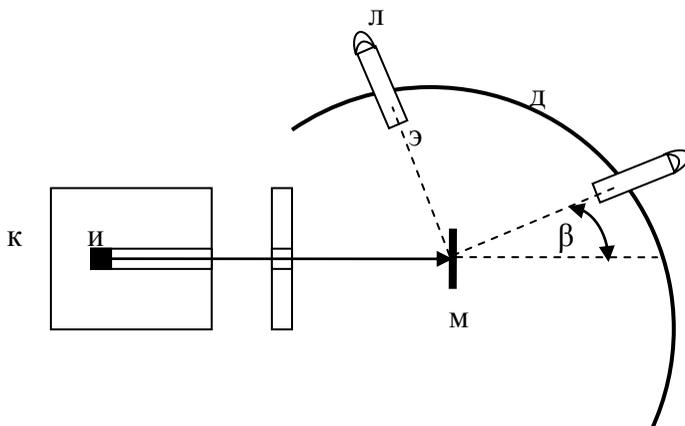


Рисунок 1 – Схема опыта Резерфорда

Модель атома Резерфорда полностью объясняла опытные данные по рассеиванию α -частиц, но оставался неясным вопрос об устойчивости атома. Действительно, атом водорода, например, состоит из положительно заряженного ядра и одного электрона, вращающегося по круговой орбите. Такая система будет устойчивой при равенстве сил кулоновского притяжения электрона к ядру e^2/r^2 и центробежной силы mv^2/r

$$e^2/r^2 = mv^2/r, \quad (1)$$

где r – радиус окружности, по которой движется электрон;

m – масса электрона;

v – скорость электрона.

Однако это противоречит классической электродинамике, согласно которой заряженная частица, двигаясь с ускорением, должна излучать энергию в виде электромагнитных волн. Электрон движется по круговой орбите, т. е. с ускорением, следовательно, атом теряет энергию и электрон должен упасть на ядро.

Второй экспериментальный факт, который невозможно было объяснить исходя из модели атома Резерфорда, – это наличие у атомов и молекул, находящихся в газообразном состоянии, линейчатого спектра излучения. Если оптический спектр нагретого твердого или жидкого тела является непрерывным, например радуга-спектр солнечного излучения, то спектры газов состоят из отдельных узких линий с определенными постоянными частотами для каждой линии.

В 1900 г. М. Планк, изучая спектры теплового излучения абсолютно черного тела, пришел к выводу, что энергия излучается атомами не непрерывно, а порциями – квантами, пропорциональными частоте ν :

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);

c – скорость света, равная $3 \cdot 10^8$ м/с;

λ – длина волны, м.

Такой же вывод в 1905 г. сделал А. Эйнштейн, исследуя явление фотоэффекта.

В 1913 г. датский физик Н. Бор предложил теорию строения атома водорода, используя при разработке ее планетарную модель атома Резерфорда и квантовую механику Планка. Эта теория основывается на двух постулатах.

Первый постулат утверждает, что электрон вращается вокруг ядра только по определенным стационарным орбитам. Когда электрон находится на стационарной орбите, атом пребывает в устойчивом состоянии: не поглощает и не излучает энергию. Если он располагается на ближайшей к ядру орбите, атом обладает минимальной энергией, и такое состояние называется *основным*, или *невозбужденным*. При переходе электрона на следующую или более дальнюю орбиту его энергия увеличивается, такое состояние атома называют *возбужденным*. Орбиты являются устойчивыми при условии, что момент количества движения электрона mvr равен целому числу квантов действия $h/2\pi$:

$$mvr = n(h/2\pi),$$

где n – некоторое число, которое может принимать любые целые значения от 1 до ∞ .

Число n Бор назвал *главным квантовым числом*. Решая совместно уравнения (1) и (2), находят радиусы стационарных орбит

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \cdot n^2$$

и соответствующие значения энергии

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

В основном состоянии ($n = 1$) рассчитанный радиус атома водорода равен $0,53 \text{ \AA}$, что согласуется с экспериментальными данными.

Согласно **второму постулату**, при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую происходит поглощение или выделение энергии в

виде электромагнитных волн. Каждому переходу соответствует своя частота, которая может быть рассчитана по формуле

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Но вскоре оказалось, что и теория Бора не универсальна и требует уточнения и развития. Во-первых, она не давала возможности точно рассчитать энергию многоэлектронных атомов, например атома гелия, молекулярного иона водорода H_2^+ . Во-вторых, появились экспериментальные факты, которые не могли быть объяснены в рамках этой теории. Так, по мере развития спектрографической техники было показано, что спектральные линии имеют тонкую структуру, состоят из нескольких близко расположенных линий, а при помещении излучающего атома в магнитное или электрическое поле спектральные линии расщепляются на более тонкие, близко расположенные спектральные линии. Поиски лучшей теории увенчались успехом – была разработана квантово-механическая модель атома.

4.2 Квантово-механические принципы строения вещества

Квантовая механика базируется на двух основных гипотезах, которые были предложены в 1924–1926 гг. французским физиком Л. де Бройлем и немецким физиком В. Гейзенбергом. В 1924 г. де Бройль высказал предположение, что все частицы (электроны, протоны, α -частицы) обладают волновыми свойствами и каждой движущейся частице соответствует электромагнитная волна. Длина волны электрона связана с его импульсом соотношением

$$\lambda = h/mv.$$

Это уравнение можно использовать для расчета длин волн любого движущегося с определенной скоростью тела. Согласно вычислениям, для тел массой 1 г и больше, движущихся с обычными скоростями, длины волн настолько малы, что их нельзя измерить. Однако электронам, имеющим большие скорости (10^6 , 10^7 м/с), соответствуют длины волн, сравнимые с межатомными расстояниями в кристаллах. В 1927 г. К. Дэвиссон и Л. Джермер подтвердили положения де Бройля экспериментально, показав, что пучок электронов рассеивается кристаллом никеля точно так же, как рассеивается рентгеновское излучение. Иначе говоря, атомы в кристалле служат дифракционной решеткой для электронов так же, как и для квантов рентгеновского излучения.

Применяя свою гипотезу для объяснения строения атома, де Бройль высказал мысль, что на устойчивых орбитах, рассчитанных по теории Бора, должно укладываться целое число электронных волн. И действительно, на 1-й электронной орбите атома водорода в соответствии с расчетом укладывается одна волна де Бройля, на 2-й – две, на 3-й – три и т. д., т. е. движение электрона по стационарной орбите может быть описано уравнением стоячей волны.

Вторым основным принципом квантовой механики является *принцип неопределенности* Гейзенберга, согласно которому невозможно одновременно определить точно импульс и положение частицы, а также энергию системы в тот или иной момент времени. Математически это может быть выражено неравенством

$$\Delta x \Delta(mv_x) \geq h/2\pi, \quad (2)$$

где Δx – неопределенность в определении положения частицы;

$\Delta(mv_x)$ – неопределенность в соответствующей составляющей ее импульса.

Австрийский физик Э. Шрёдингер использовал волновое уравнение в качестве модели для описания поведения электрона в атоме. Эта модель учитывает также принцип неопределенности.

Уравнение Шрёдингера - это фундаментальное уравнение квантовой механики связывает полную энергию частицы E , равную сумме потенциальной и кинетической энергий, потенциальную энергию U , массу частицы m и волновую функцию Ψ . Для одной частицы, например электрона массой m_e , оно имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - U) \Psi = 0.$$

С математической точки зрения это уравнение с тремя неизвестными: Ψ , E и U . Решить его, т. е. найти эти неизвестные, можно, если решать его совместно с двумя другими уравнениями (для нахождения трех неизвестных требуется три уравнения). В качестве таких уравнений используют уравнения для потенциальной энергии и граничных условий.

Остановимся на смысле Ψ -функции в уравнении Шрёдингера. Поскольку Ψ в волновом уравнении является трехмерным аналогом амплитуды плоской волны, то Ψ -функция определяется как амплитудная функция. Ей нельзя приписать какой-либо физический смысл, но $\Psi^2 dt$, где dt – элемент объема пространства атома, *определяет вероятность нахождения электрона в данном объеме*.

Уравнение потенциальной энергии не содержит волновую функцию Ψ . Оно описывает взаимодействие заряженных частиц по закону Кулона. При взаимодействии одного электрона с ядром, имеющим заряд $+z$, потенциальная энергия равна:

$$U = -\frac{ze^2}{r},$$

где $r = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}$.

Это случай так называемого одноэлектронного атома. В более сложных системах, когда заряженных частиц много, уравнение потенциальной энергии состоит из суммы таких же кулоновских членов.

Уравнением граничных условий является выражение $\Psi \rightarrow 0$, если $r \rightarrow \infty$. Оно означает, что волновая функция электрона стремится к нулю на больших расстояниях от ядра атома.

Решение уравнения Шредингера позволяет найти волновую функцию электрона $\Psi(x, y, z)$ как функцию координат. Это распределение Ψ называется орбиталью. Другими словами, *орбиталь – это заданная в пространстве волновая функция $\Psi(x, y, z)$, определяющая область наиболее вероятного нахождения и энергетический уровень электрона в атоме.*

Система уравнений, включающая уравнения Шредингера, потенциальной энергии и граничных условий, имеет не одно, а много решений. Каждое из решений одновременно включает $\Psi(x, y, z)$ и E , т. е. описывает электронное облако и соответствующую ему полную энергию. Каждое из решений определяется квантовыми числами.

Физический смысл квантовых чисел можно понять, рассмотрев колебания струны, в результате которых образуется стоячая волна (рисунок 2).

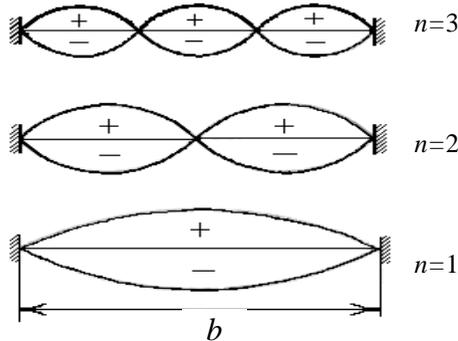


Рисунок 2 – Стоячие волны в натянутой струне

Длина стоячей волны λ и длина струны b связаны уравнением

$$\lambda = 2b/n. \tag{3}$$

Длина стоячей волны может иметь лишь строго определенные значения, отвечающие числу n , которое принимает только целочисленные неотрицательные значения 1, 2, 3 и т. д. Как видно из рисунка 2, число максимумов амплитуды колебаний, т. е. форма стоячей волны, однозначно определяется значением n .

Поскольку электронная волна в атоме представляет собой более сложный процесс, чем стоячая волна струны, значения волновой функции электрона определяются не одним, а четырьмя числами, которые называются квантовыми числами и обозначаются буквами n , l , m и s . Данному набору квантовых чисел n , l , m одновременно отвечают определенная волновая функция $\Psi_{n,l,m}$ и полная энергия $E_{n,l}$. Квантовое число m при E не указывают, так как в отсутствие внешнего поля E от него не зависит. Квантовое число s не влияет ни на $\Psi_{n,l,m}$, ни на $E_{n,l}$.

Квантовые числа электрона. *Главное квантовое число (n)* может принимать любые целочисленные значения: $n = 1, 2, 3, \dots$. Оно определяет орбитальный радиус r_o и соответствующий главный энергетический уровень E_n .

Орбитальным радиусом r_o называют расстояние от ядра атома до наиболее удаленной точки поверхности, изображающей атомную орбиталь.

Для сферической поверхности орбитальный радиус равен радиусу сферы. Для поверхности в виде песочных часов орбитальный радиус равен диаметру одной из составляющих сфер (рисунк 3).

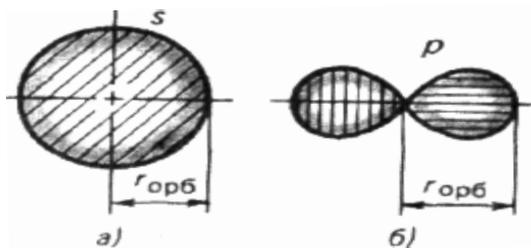


Рисунок 3 – Определение орбитального радиуса r_o для атомных орбиталей разной формы:
 a – s -орбиталь; b – p -орбиталь

Главным энергетическим уровнем называют часть энергии атома, определяемой квантовым числом n .

Для обозначения уровней часто употребляют прописные буквы латинского алфавита K, L, M, N, O, P, Q . Первый уровень ($n = 1$) называют K – уровнем, второй ($n = 2$) – L – уровнем и т. д.

Энергия притяжения между электроном и ядром уменьшается обратно пропорционально квадрату главного квантового числа n , а орбитальный

радиус r_0 увеличивается пропорционально этой величине. С увеличением числа n электрон в среднем находится все дальше от ядра. При $n \rightarrow \infty$ энергия притяжения становится равной нулю, электрон отрывается от ядра. Происходит ионизация атома.

Важно, что энергия электрона может принимать не любые, а лишь строго определенные дискретные значения E_n . Это явление называется *квантованием энергии*. В результате атом поглощает и излучает энергию порциями – квантами, частота которых определяется по формуле Планка.

Каждому уровню энергии E_n соответствует характерная область пространства с орбитальным радиусом r_n . В этой области преимущественно движется электрон. Такое явление называется *квантованием пространства*. В отличие от теории Бора, эти принципиально важные результаты в квантовой механике получают без каких-либо дополнительных постулатов решением уравнения Шредингера.

Орбитальное квантовое число (l). Число l может принимать целочисленные значения: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, т. е. максимальное значение l не превышает $n - 1$, где n – главное квантовое число.

Величина l определяет форму атомной орбитали и орбитальный подуровень энергии E_{nl} главного энергетического уровня атома при данном n .

При $l = 0$ форма орбитали сферическая и называется *s-орбиталью*. При $l = 1$ орбиталь имеет форму песочных часов (гантели) и называется *p-орбиталью*. При $l = 2$ форма орбитали – четырехлопастная и называется *d-орбиталью* (рисунки 4). У *p*-орбиталей имеется узел, а у *d*-орбиталей – узловые плоскости, где волновые функции равны нулю. Знаки лопастей чередуются.

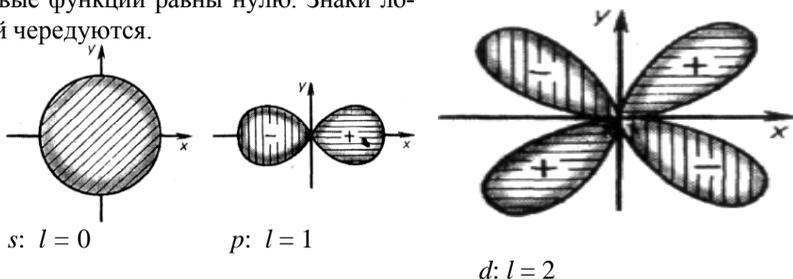


Рисунок 4 – Пространственная форма *s*-, *p*-, *d*-атомных орбиталей

При $n = 1$ имеется только одна *1s*-орбиталь ($l = 0$) и отсутствуют другие подуровни энергии и орбитали.

При $n = 2$ имеются *2s*-орбиталь ($l = 0$) и *2p*-орбитали ($l = 1$) разной ориентации. Им соответствуют энергетические подуровни E_{2s}, E_{2p} .

При $n = 3$ имеются *3s*-орбиталь ($l = 0$), *3p*- ($l = 1$) и *3d*- ($l = 3$) орбитали разных ориентаций. Им соответствуют энергетические подуровни E_{3s}, E_{3p}, E_{3d} .

Размер атомных орбиталей разной формы возрастает с увеличением n .

Магнитное квантовое число (m). Число m принимает целочисленные значения: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Эти значения определяют ориентацию орбиталей в пространстве, их число на данном орбитальном подуровне E_{nl} и магнитный энергетический подуровень E_{nlm} . На каждом орбитальном подуровне E_{np} ($l = 1$) имеется три np -орбитали с ориентацией вдоль осей x, y, z . Например, при $n = 2$ подуровню E_{21} ($l = 1$) соответствуют орбитали $2p_x$ ($m = +1$), $2p_y$ ($m = -1$) и $2p_z$ ($m = 0$). При $n = 3$ подуровню E_{32} ($l = 2$) отвечают пять орбиталей разных ориентации (рисунок 5).

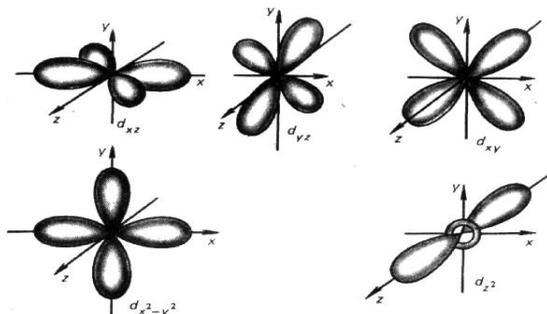


Рисунок 5 – Ориентация d -орбиталей при разных значениях магнитного квантового числа

Спиновое квантовое число (s). Число s принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Характеризует собственное вращательное движение электрона. На каждой атомной орбитали двум значениям $s = \pm\frac{1}{2}$ отвечает вращение по часовой и против часовой стрелки. Соответственно имеются два спиновых подуровня энергии E_{nlms} .

Четыре квантовых числа n, l, m , и s характеризуют различные типы пространственного квантования при движении одного электрона в атоме и определяют соответствующие квантовые энергетические уровни.

*Орбиталь и соответствующий энергетический уровень, определяемые четырьмя квантовыми числами n, l, m, s , называют **квантовым состоянием** электрона в атоме.*

4.3 Строение электронных орбиталей

Решение систем уравнений, состоящих из уравнений Шредингера, потенциальной энергии и граничных условий, описывает полные энергии E и волновые функции Ψ всех возможных орбиталей атома. Но это решение не отвечает на целый ряд вопросов, без ответов на которые нельзя представить

строение многоэлектронного атома. Среди таких вопросов важнейшими являются два:

1 Сколько электронов способны вместить одна орбиталь, один подуровень и один уровень?

2 В какой последовательности заполняются орбитали, подуровни и уровни?

Ответы на эти вопросы дают принцип Паули, принцип минимума энергии и правило Хунда.

Принцип Паули. Этот принцип был сформулирован в 1925 г. В. Паули: *«в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел».*

Принцип Паули определяет, прежде всего, максимальную емкость по электронам одной орбитали N_m . Так как орбиталь определяется тремя первыми квантовыми числами n , l и m , электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом s . Но s может приобретать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, поэтому максимальная емкость любой орбитали $N_m = 2$, т. е. на ней могут находиться два электрона, один электрон или же она может быть вакантной (пустой).

Этот же принцип определяет электронную емкость подуровней и уровней. Подуровень l имеет $2l + 1$ орбиталей, так как магнитное квантовое число может приобретать все целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Отсюда предельная, максимальная емкость подуровня N_l :

$$N_l = 2(2l+1). \quad (4)$$

Максимальная емкость уровня по электронам N_n суммируется из величин N_l подуровней этого уровня. Эти величины N_l образуют арифметическую прогрессию по величинам l . Как известно, сумма членов арифметической прогрессии равна половине произведения числа членов прогрессии на сумму первого и последнего членов, отсюда

$$N_n = 2n^2. \quad (5)$$

Из соотношений (4) и (5) следует, что и подуровни s , p , d и f , и уровни с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ всегда имеют одну и ту же предельную емкость по электронам (таблицф 3).

Принцип минимума энергии. Этот общезначимый принцип определяет, что наиболее устойчивыми состояниями любой системы, в частности атома или молекулы, являются состояния с минимальным запасом энергии. Применительно к атому этот принцип означает, что электроны в атоме заполняют уровни с наименьшими значениями главного квантового числа n , а в пределах уровня сначала заполняются подуровни с наименьшими значениями орбитального квантового числа l .

Таблица 3 – Предельная емкость подуровней и уровней по электронам

Главное квантовое число n – номер энергетического уровня	Возможные значения побочного квантового числа l	Обозначение энергетического подуровня	Возможные значения магнитного квантового числа m	Возможные значения спинового квантового числа s для орбитали	Емкость	
					подуровня N_l	уровня N_n
1	0	1s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	2
2	0	2s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	8
	1	2p	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
3	0	3s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	18
	1	3p	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	10	
4	0	4s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2	32
	1	4p	-1, 0, +1	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	6	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	14	

Правила Хунда. Если подуровень имеет не одну, а несколько орбиталей, то электроны атома, находящегося в основном состоянии, могут занимать эти энергетические равноценные орбитали лишь в определенном порядке, следуя правилам Хунда:

1 *Электроны избегают занимать одну и ту же орбиталь настолько, насколько это совместимо с принципом минимума энергии.*

2 *Электроны, поодиночке занимающие орбитали одного и того же подуровня, имеют одинаковые спины.*

Если учесть взаимное расположение орбиталей в пространстве, первое правило Хунда приобретает простой физический смысл: электроны одного подуровня, отталкиваясь друг от друга, стремятся занять по возможности удаленные друг от друга, т. е. разные, орбитали подуровня. Второе правило Хунда также имеет энергетическую основу, т. е. является проявлением принципа минимума энергии.

Электронные формулы. Они фиксируют занятые электронами подуровни и число электронов на них. В электронных формулах первым (цифровым) символом обозначают номер уровня, а вторым (буквенным) символом (s, p, d, f) обозначают номер подуровня. Число электронов на подуровне обозначают верхним правым индексом. Например, для основного невозбужденного состояния атома водорода электронная формула выглядит так: $1s^1$. Это обозначает, что на подуровне s первого энергетического уровня находится один электрон. Электронная формула азота: $1s^2 2s^2 2p^3$, т. е. на подуровнях $1s$ и $2s$ в атоме азота находится по два электрона, а на подуровне $2p$ находятся три электрона. Сумма верхних индексов электронной

формулы должна быть равна общему числу электронов в атоме. Для атома азота эта сумма $2 + 2 + 3 = 7$.

Электронно-структурные формулы изображают атом элемента в виде совокупности орбиталей, которые называют также квантовыми ячейками.

Орбитали группируются в подуровни и уровни с учетом значений полной энергии. Например, для всех атомов, имеющих в невозбужденном состоянии два энергетических уровня, электронно-структурные формулы включают пять орбиталей: одну s -орбиталь на первом энергетическом уровне, одну s - и три p -орбитали на втором энергетическом уровне (рисунок 6).

Заполнение орбиталей-ячеек электронами осуществляется в соответствии с принципами Паули, минимизации энергии и правилами Хунда. Выполнение правила Хунда при заполнении орбиталей атома азота (см. рисунок 6) можно проследить на примере p -подуровня, на трех орбиталях которого электроны размещаются по одному и имеют параллельные спины атома.

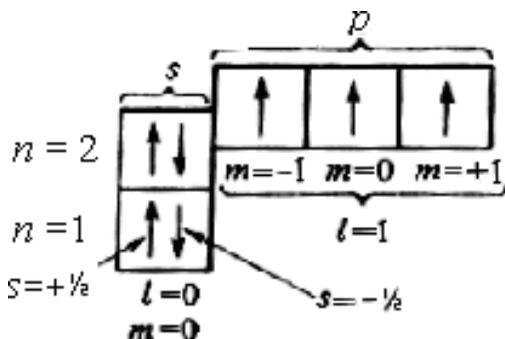


Рисунок 6 – Электронно-структурная формула атома азота

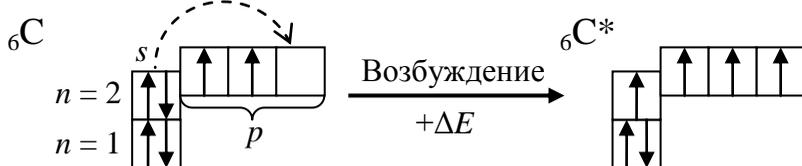
Химические свойства атомов определяются в основном строением наружных электронных уровней, которые называют *валентными*. Заполненные энергетические подуровни, соответствующие электронным структурам атомов благородных газов, называют *электронным остовом*. Например, для атома натрия, имеющего электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, электронный остов образуют целиком заполненные подуровни $1s$, $2s$, $2p$, которые соответствуют электронной структуре благородного газа неона: $1s^2 2s^2 2p^6$. Сокращенно электронную формулу благородного газа обозначают его химическим символом в квадратных скобках, например $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$. Это позволяет упростить запись электронных формул, например, для калия вместо $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ можно написать $[\text{K}]4s^1$. Одновременно сокращенная запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

Следует отметить, что в электронно-структурных формулах, в отличие от электронных, изображают не только заполненные, но и вакантные орби-

тали валентных подуровней. Это позволяет предсказать изменение валентности элемента в результате перехода его атома в возбужденное состояние.

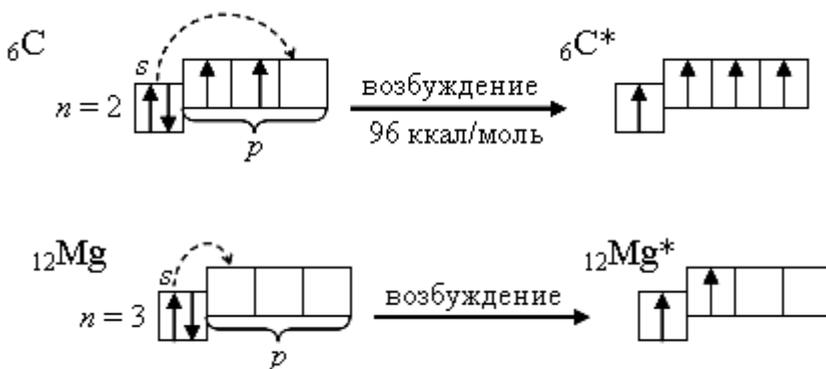
Согласно *спиновой теории валентности*, разработанной Гейтлером и Лондоном, неспаренные электроны валентны, т. е. способны участвовать в образовании химической связи. *Количественно валентность равна числу неспаренных электронов*. Спаренные электроны невалентны, однако могут становиться валентными.

Например: углерод согласно электронно-структурной формуле двухвалентен (имеет два неспаренных электрона). Но в большинстве химических соединений он четырехвалентен. Для проявления такой валентности атом углерода необходимо перевести в возбужденное состояние, сообщая ему энергию. При этом один из s -электронов второго уровня перескакивает на свободную p -орбиталь:



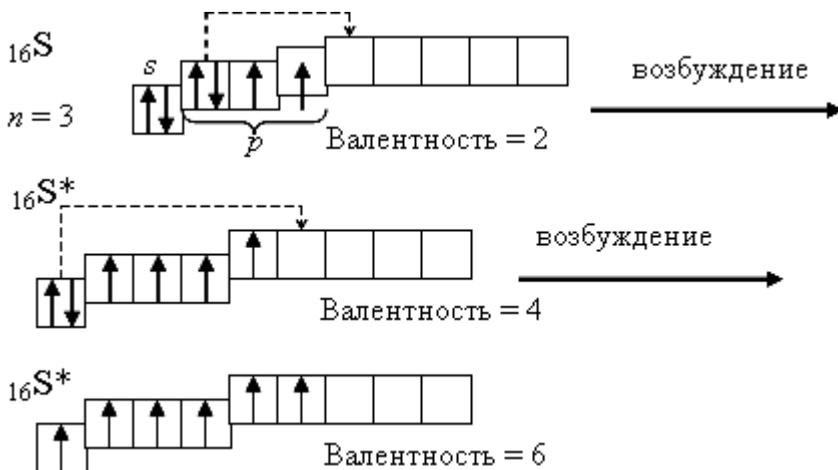
Атом в возбужденном состоянии обозначают символом соответствующего элемента со звездочкой, например C^* . При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов более низкого электронного подуровня и переход их на более высокий подуровень.

Обычно электронные слои, предшествующие наружному (так называемый электронный остов), не показывают, и электронно-структурную формулу записывают:



У атомов, обладающих электронной конфигурацией полностью заполненных подуровней (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}), нет холостых невозбужденных электронов, и валентность равна нулю. Образование валентных электронов у таких атомов является единственно следствием возбуждения атома.

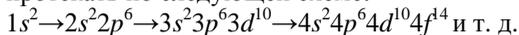
Для атомов некоторых элементов имеет место многократное последовательное возбуждение с соответствующим изменением валентности, например для серы:



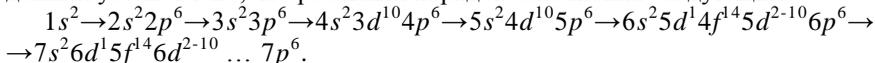
Валентность серы в основном состоянии равняется двум (CS_2), в возбужденном – четырем и шести (SCl_4, SF_6).

Порядок заполнения атомных орбиталей электронами

В идеальном случае порядок заполнения атомных орбиталей должен был бы протекать по следующей схеме:



На основе спектроскопических, рентгеноструктурных и химических данных установлено, что реальный порядок заполнения следующий:



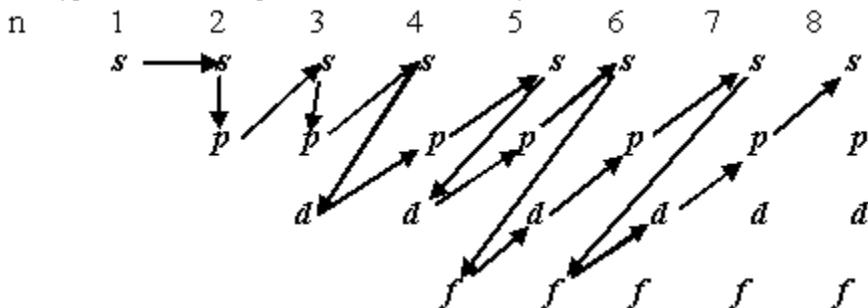
В этой схеме стрелками отделены группы подуровней, соответствующие периодам Системы элементов Д. И. Менделеева. Трехточием показано частичное отсутствие $6d$ -элементов и полное отсутствие $7p$ -элементов. Причина такой последовательности заключается в том, что для многоэлектронного атома энергия электрона определяется значениями не только главного, но и орбитального квантовых чисел. Последовательность заполнения атомных орбиталей электронами в зависимости от значений главного и орби-

тального квантовых чисел была исследована советским ученым В. М. Клечковским (1951 г.), который установил следующие **правила**:

– **первое правило Клечковского** – При увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталам с большим значением этой суммы;

– **второе правило Клечковского** – При одинаковых значениях суммы ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа n .

Графически последовательность заполнения электронами энергетических уровней можно представить в виде следующей схемы:



Учитывая изложенное рассмотрим электронную структуру элементов периодической системы.

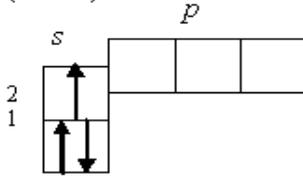
1-й период. К-слой представлен одной s -орбиталью.

Водород ${}_1\text{H}$ $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ ($1s^1$) единственный электрон находится на самом низком из возможных энергетических уровней.

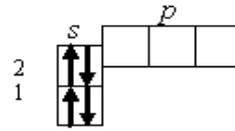
Гелий ${}_2\text{He}$ $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ ($1s^2$) К-слой полностью застроен, завершает построение первого периода системы элементов.

2-й период. Во внешнем L -слое имеются s - и p -орбитали, на которых может разместиться 8 электронов.

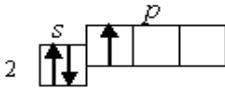
Литий Li ($1s^2 2s^1$)



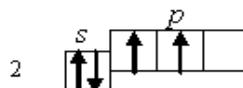
Бериллий Be ($1s^2 2s^2$)



Бор ($1s^2 2s^2 2p^1$)



Углерод C ($1s^2 2s^2 2p^2$)



Аналогично застраиваются электронные орбитали азота N, кислорода O и фтора F. У неона Ne L -слой окончательно застраивается.

3-й период. В третьем периоде порядок заполнения s - и p -орбиталей нового M -слоя аналогичен рассмотренному во втором периоде. В отличие от L -слоя, M -слой имеет d -орбитали. Однако в третьем периоде они не заполняются, поскольку раньше в соответствии с правилом Клечковского должен быть заполнен $4s$ -подуровень, который заполняется в 4-м периоде. Во 2-м и 3-м периодах наружный слой заполняется до 8 электронов.

4-й период. Заполняется $4s$ -орбиталь, затем заполняются $3d$ -орбитали предшествующего M -слоя и $4p$ -орбитали N -слоя. При заполнении d -подуровня у хрома и меди имеет место так называемый *провал*, или *проскок* электрона, заключающийся в том, что d -подуровень пополняется сразу двумя электронами: одним очередным и другим, захваченным с s -подуровня.

5-й период. Этот период, как и четвертый, содержит два s -, десять d - и шесть p -элементов. Слои заполняются электронами в той же последовательности, что и у атомов элементов 4-го периода. Различие только в том, что появляется новый O -слой, являющийся наружным, а N -слой становится предшествующим. Порядок заполнения соответствует формуле: $5s^2 4d^{10} 5p^6$. Имеет место большее количество электронных проскоков (провалов), чем в 4-м периоде. Электронные проскоки при заполнении d -подуровня наблюдаются для ниобия, молибдена, рутения, родия, серебра и палладия (двойной проскок). N -слой не застроен до конца за счет электронов f -подуровня. Согласно правилу Клечковского f -подуровень застраивается в 6-м периоде. Завершается период инертным газом ксеноном.

6-й период. Заполняется $6s$ -орбиталь, затем заполняется один электрон на $5d$ -подуровне, затем заполняется $4f$ -подуровень четырнадцатью электронами. Эти 14 элементов от церия до лютеция принадлежат к элементам f -семейства и имеют практически одинаковые два наружных слоя ($n = 5$ и $n = 6$). Эти элементы известны под названием лантаноидов, все они являются металлами и близки друг к другу по свойствам. После заполнения $4f$ -подуровня продолжает запол-

няться оставшимися 9 электронами $5d$ -подуровень, и последним заполняется подуровень $6p$ наружного P -слоя. У f -элементов имеют место проскоки электронов, однако они осуществляются не с наружного слоя на предшествующий, а со второго снаружи слоя на третий (элементы церий и тербий). У d -элементов 6-го периода проскоки имеют место у платины и золота.

7-й период. Этот период не закончен и содержит 20 элементов, вписанных в таблицу. В нем отсутствуют элементы конца периода. Последовательность заполнения электронами слоев аналогична 6-му периоду.

В любом из рассмотренных периодов, за исключением первого, наружный слой последовательно заполняется от 1 до 8 электронов. В первом периоде наружный слой заполняется двумя электронами. Следовательно, в каждом периоде сохраняется принцип периодичности заполнения электронами наружного слоя.

Периодическое повторение конфигурации $ns^1 \rightarrow ns^2np^6$ наружного слоя обуславливает периодическую изменяемость химических и физических свойств элементов и их соединений.

4.4 Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Создание систематики химических элементов тесно связано с развитием представлений о строении атомов, о силах взаимодействия и природе связи их друг с другом, а также с данными о явлениях, характеризующих эти взаимодействия и связи. Современная систематика химических элементов формировалась в течение второй половины XIX и первой половины XX в. на основе достижений химии и физики. К настоящему времени систематика химических элементов приобрела стройность и составила одну из основ современного естествознания благодаря трудам Дмитрия Ивановича Менделеева, открывшего периодический закон; Нильса Бора, связавшего теорию строения атомов с периодической систематикой, и Генри Мозли (1887–1915), давшего экспериментальную основу для бесспорного порядкового расположения химических элементов.

Открытие периодического закона. К середине XIX в. был накоплен достаточно богатый экспериментальный материал о свойствах химических элементов и их соединений. Так, было установлено, что оксиды щелочных и щелочноземельных металлов проявляют *основные свойства*, а оксиды галогенов и других неметаллических элементов – *кислотообразующие свойства*. Было известно также о существовании элементов с промежуточными свойствами, высшие оксиды которых являются кислотообразующими, а низшие – основными. Эти свойства химических элементов могли быть оценены тогда только качественно. Наряду с этим такие свойства химических элементов, как, например, атомные массы, валентность и некоторые другие, уже определяли количественно и весьма точно.

Еще в первой половине XIX в. стало ясно, что существуют не только различия между химическими элементами, но и сходство в свойствах, позволяющее группировать элементы в естественные семейства. Первые естественные семейства объединяли по три сходных элемента и получили название *триад*. Так, И. Доберейнер сгруппировал в такие триады: 1) литий, натрий и калий; 2) кальций, стронций и барий; 3) серу, селен и теллур; 4) хлор, бром и йод. При сравнении атомных масс элементов каждой триады Доберейнер установил, что атомная масса промежуточного по химическим свойствам члена каждой триады является средним арифметическим из атомных масс крайних ее членов.

Однако только Д. И. Менделееву удалось установить общий закон, охватывающий все стороны взаимосвязи между химическими элементами. Д. И. Менделеев исходил из убеждения, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная, объединяющая их взаимосвязь. В основу систематики элементов он положил их атомную массу. Располагая элементы в ряд по значениям их атомных масс и сопоставляя при этом свойства элементов, он, в отличие от предшественников, рассматривал как раз свойства несходных элементов. Зная, что «атомные веса несходственных элементов никак не были сравнимаемы между собой», Менделеев понял, что «как раз на несходственных элементах и обнаруживается закономерная зависимость свойств от изменений атомного веса».

Следует учесть, что, во-первых, во времена Менделеева было известно только 64 элемента (т. е. меньше двух третей от известных в настоящее время элементов), т. е. элементы не составляли полного ряда; во-вторых, не было уверенности в правильности определения атомных масс известных элементов. Менделеев расположил известные тогда (1869 г.) химические элементы в ряд в порядке возрастания атомных масс, что дало возможность установить закономерности изменения их свойств. На этом основании он оставлял в этом ряду свободные места для еще неоткрытых элементов и исправлял в некоторых случаях неправильно вычисленные атомные массы элементов.

Сущность периодического закона

Исследуя изменения свойств химических элементов, расположенных в ряд по возрастающим значениям их атомной массы, Менделеев установил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные промежутки (числа элементов) и, таким образом, одни и те же свойства периодически повторяются в этом ряду. На этом основании Менделеев и вывел периодический закон, или, как он его назвал, закон периодичности, который сформулировал первоначально следующим образом: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Располагая все элементы в ряд, Менделеев, по существу, придал каждому элементу *порядковый*, или атомный, номер. То, что этот номер имеет

более важное значение, чем атомная масса, подтверждалось тем фактом, что в менделеевском ряду элементов в трех местах нарушался принцип размещения элементов в порядке возрастания атомных масс. Несмотря на то, что атомные массы аргона, кобальта и теллура больше, соответственно, чем калия, никеля и йода, Менделеев ставит аргон впереди калия, кобальт впереди никеля и теллур впереди йода. И, хотя Менделеев полагал, что это нарушение объясняется недостаточно точным определением атомных масс указанных элементов, по существу он открыл более фундаментальную, чем атомная масса, величину, характеризующую химические элементы. Впоследствии выяснился физический смысл атомного (порядкового) номера элемента – он совпадает по числовому значению с положительным зарядом ядер атомов соответствующих элементов, а, следовательно, и с числом электронов в этих атомах.

Таким образом, периодический закон установил то положение, что все свойства элементов и их соединений, в конечном счете, зависят от их атомного номера, т. е. от значения заряда ядер атомов. Атомные массы также являются функцией этого фундаментального числа.

Таблицы Периодической системы

На основании открытого им Периодического закона Дмитрий Иванович составил Периодическую систему элементов. Он разбил весь ряд элементов на отдельные отрезки, внутри которых начинается и заканчивается периодическое изменение свойств, и расположил эти отрезки один под другим. Как известно, таблица Менделеева в ее так называемой короткопериодной форме (таблица 2 на первом форзаце книги) подразделяется на семь горизонтальных периодов и восемь вертикальных групп.

Первый период включает всего два элемента, второй и третий периоды – по восемь, четвертый и пятый – по восемнадцать, шестой, седьмой – по тридцать два элемента. Первые три периода называются малыми, а четвертый и следующие – большими. Большие периоды подразделяются на ряды, а малые совпадают с соответствующими рядами. В каждой группе элементы больших периодов подразделяются на две подгруппы – главную и побочную. Элементы малых периодов – второго и третьего – относятся к главной подгруппе. Основанием для помещения элементов в ту или иную группу являлась максимально возможная валентность элемента – ее значению соответствует номер группы; исключения составляют кислород, фтор, неон и элементы побочной подгруппы VIII группы, валентность которых не достигает соответственно шести, семи и восьми, а также элементы побочной подгруппы I группы, валентность которых достигает трех. Номер каждого периода совпадает с числом электронных уровней в оболочках атомов, а номер группы – с числом электронов на наружном уровне электронной оболочки, хотя это выполняется только для атомов элементов главных подгрупп.

Кроме короткопериодной формы системы Менделеева часто пользуются длиннопериодной формой (таблица 3 на втором форзаце книги) (впервые она была предложена также Менделеевым) и иногда – формой Томсена – Бора:

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

Длинная форма периодической системы подразделяется на семь рядов, которые совпадают с соответствующими периодами. В больших периодах длиннопериодной формы таблицы восемнадцать групп и элементы побочных подгрупп отделены от элементов главных подгрупп. Родство элементов побочных подгрупп с элементами соответствующих главных подгрупп в длиннопериодной форме устанавливается тем, что соответствующим подгруппам придаются одинаковые номера, только с разными индексами: главным – А, побочным – В. Так обозначаются шестнадцать подгрупп, а подгруппы кобальта и никеля или оставляют вообще без номера, или присоединяют к подгруппе железа, придавая всем трем подгруппам номер VIIIВ.

Ступенчатая форма таблицы Томсена – Бора отличается от длиннопериодной формы тем, что в ней элементы-аналоги не располагаются в одних и тех же вертикальных столбцах.

Экспериментальное обоснование Периодической системы

Рассмотрение Периодической системы показывает, что в группах и подгруппах располагаются электронные аналоги. Электронной аналогии соответствует аналогия и в химических свойствах элементов. Таким образом, при расположении химических элементов в ряд с увеличением атомного номера периодически повторяются электронные структуры атомов и химические свойства элементов. Очевидно, что атомный номер элемента и определяет электронную

структуру его атома и связанные с ней его химические свойства. В этом заключается фундаментальное значение атомного номера элементов.

В развитии Периодического закона большую роль сыграл открытый Г. Мозли закон, позволяющий экспериментально устанавливать значение атомного номера. Исследуя рентгеновские спектры различных элементов, Мозли установил простое соотношение между длиной волны рентгеновского излучения, испускаемого атомами, и атомным номером соответствующего элемента. Это соотношение, получившее название *закона Мозли*, сводится к следующему: атомный номер химического элемента связан линейной зависимостью с квадратным корнем величины, обратной длине волны рентгеновского излучения, испускаемого соответствующими атомами:

$$a(Z - 1) = \sqrt{\frac{1}{\lambda}},$$

где a – коэффициент, постоянный для всех элементов;

Z – атомный номер элемента;

λ – длина волны рентгеновского излучения.

Отсюда следует, что, измерив длину волны излучения и зная коэффициент a , можно вычислить атомный номер элемента. Закон Мозли дал возможность установить, правильно ли расположил Менделеев элементы в периодической системе, а также определить общее число элементов в каждом периоде. Посредством анализа рентгеновских спектров в соответствии с законом Мозли были открыты неизвестные ранее элементы – гафний, рений и др.

Общенаучное значение Периодического закона

Открытый Д. И. Менделеевым Периодический закон дал возможность рассматривать химические элементы во взаимосвязи друг с другом, предсказывать свойства новых, ранее неизвестных элементов и их соединений. Менделеев указывал, что «до Периодического закона элементы представляли лишь отрывочные, случайные явления природы; не было повода ждать каких-либо новых, а вновь находимые были полной неожиданной новинкой. Периодическая зависимость первая дала возможность видеть неоткрытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этой закономерностью зрение до сих пор не достигало».

На основе Периодического закона были исправлены значения атомных масс некоторых элементов, а также уточнено представление о валентности некоторых элементов.

Философское значение периодического закона заключается в том, что он подтвердил наиболее общие законы развития природы: законы единства и борьбы противоположностей, перехода количества в качество. Ф. Энгельс так оценил философское значение периодического закона: «Менделеев,

применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг».

Велико значение периодического закона в развитии естествознания и техники. На основе периодического закона плодотворно развивалось учение о строении атома. Оно, в свою очередь, вскрыло физический смысл периодической системы элементов и дало основу для понимания расположения элементов в ней.

Правильность учения о строении атомов всегда проверялась Периодическим законом. Современная теория строения атомов открывает пути к использованию запасов атомной энергии в веществе для нужд человечества. С уверенностью можно отметить, что Периодический закон стимулировал все великие открытия физики и химии XX в. Периодический закон сыграл также выдающуюся роль в развитии смежных с химией естественных наук. Он еще во многом послужит человечеству при овладении тайнами природы.

4.5 Изменение свойств химических элементов

Химический элемент – это совокупность атомов одного вида. Свойства элементов, естественно, определяются свойствами атомов и выявляются при взаимодействии их друг с другом. Наиболее характерным типом взаимодействия является такое, которое сопровождается частичной перестройкой электронных оболочек атомов, вызываемой переходом или оттягиванием электронов от атома к атому. У атомов одних элементов способность к потере электронов при затрате энергии выражена сильнее, что обуславливает их *восстановительные свойства*; у атомов других элементов более сильно выражена способность к присоединению электронов, и она обуславливает их *окислительные свойства*. Сочетание восстановительных и окислительных свойств нейтральных атомов и определяет химическую природу элементов.

Восстановительные и окислительные свойства атомов сопряжены: чем сильнее выражены первые, тем слабее проявляются вторые, и наоборот. Это естественно, поскольку проявление тех и других свойств определяется прочностью связывания электронов в атоме. Однако количественные характеристики восстановительной и окислительной способности атомов далеко не одинаковы.

Количественной характеристикой восстановительной способности атомов является значение *энергии ионизации*, т. е. энергии, необходимой для отрыва одного электрона от нейтрального атома. Отношение этой величины к заряду электрона есть *ионизационный потенциал*, т. е. напряжение электрического поля, достаточное для отрыва электрона. Ионизационный потенциал выражают обычно в вольтах (В), а энергию ионизации – в электрон-вольтах (эВ) или в других единицах энергии. Характерно, что для от-

рыва второго электрона требуется затрата большего количества энергии, а для отрыва третьего электрона – еще большего. Значения ионизационного потенциала и энергии ионизации атомов различных элементов приведены в Приложении (в конце книги).

Количественной характеристикой окислительной способности атомов является значение *энергии сродства к электрону*, т. е. энергии, выделяющейся при присоединении электрона к нейтральному атому. Энергия сродства к электрону значительно меньше энергии ионизации тех же атомов. Обе эти величины зависят от заряда ядра и размеров атома: с увеличением заряда ядра они должны расти, а с увеличением радиуса атома – уменьшаться.

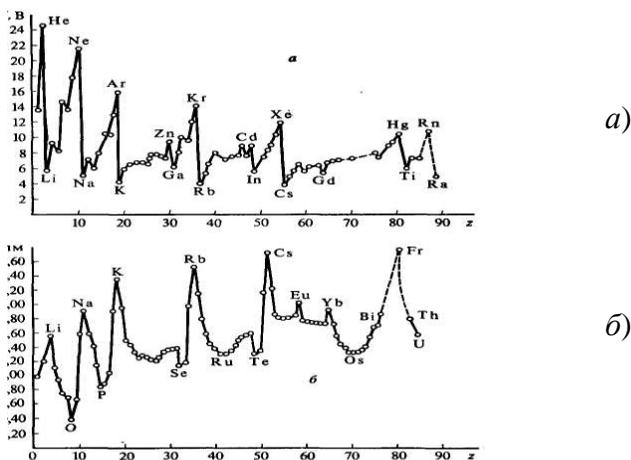


Рисунок 7 – Зависимость свойств элемента от заряда ядра:
a – ионизационных потенциалов; *б* – радиусов атомов

В связи с этим в периоде наблюдается рост энергии ионизации от щелочных металлов к инертным элементам (рисунок 7). В группе же дело обстоит сложнее. В главных подгруппах увеличение радиуса атомов сверху вниз перекрывает увеличение заряда ядер, и потому энергия ионизации в этом направлении уменьшается; в побочных же подгруппах этого перекрывания не наблюдается, и потому энергия ионизации изменяется не столь явно. Что касается энергии сродства к электрону, то она вообще изменяется симбатно с изменением энергии ионизации, но, поскольку значения энергии сродства к электрону (эти величины измеряются косвенным путем и в некоторых случаях они мало надежны) малы по сравнению со значениями энергии ионизации, изменения первых не имеет смысла наблюдать у элементов, расположенных в левой и нижней частях периодической системы. Кроме того, энергия сродства к электрону, увеличиваясь для элементов от четвер-

той до седьмой главных подгрупп, резко падает от седьмой к восьмой главной подгруппе. Восстановительная способность атомов может изменяться в очень широких пределах, но вообще она присуща в какой-то степени всем химическим элементам (за исключением гелия, неона и фтора). Что же касается окислительной способности, то она проявляется лишь у незначительного числа элементов; практически ее лишены элементы главных подгрупп I, II, III и VIII групп и всех побочных подгрупп периодической системы.

Электроотрицательность

Из вышеизложенного следует, что у атомов одних элементов способность к потере электронов при затрате энергии проявляется преимущественно с превращением в положительно заряженные ионы, атомы же других элементов, наоборот, стремятся приобрести электроны, переходя при этом в отрицательно заряженные ионы. Вместе с этим не исключена возможность того, что атом одного элемента будет по отношению к атому другого элемента более электроположительным, а по отношению к атому некоего третьего элемента более электроотрицательным. Для сравнительной оценки этих способностей введена особая характеристика, названная **электроотрицательностью**, которая определяется как *способность атомов в молекуле или кристалле притягивать электроны*.

Если велика энергия ионизации, то его способность атома при затрате энергии к отдаче электронов выражена слабо; если же велика энергия сродства к электрону, то атом стремится присоединить электроны. Общее стремление атома к присоединению электрона определяется арифметической полусуммой значений энергии ионизации и сродства к электрону. Оценивать электроотрицательность имеет смысл только для элементов, имеющих окислительную способность.

Неметаллические элементы по возрастающей величине относительной электроотрицательности можно расположить в следующий ряд:

Pb, Sn, Ge, B, Bi, Si, Sb, As, Po, H, P, C, Te, At, Se, I, S, Br, Cl, N, O, F.

Наиболее электроотрицательным из всех элементов является фтор; каждый элемент в этом ряду обладает большей электроотрицательностью, чем элементы, расположенные левее его.

4.6 Природа и условия образования химической связи

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в обычных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Атомы остальных элементов, наоборот, в индивидуальном виде не существуют, так как могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов, образуя при этом более или менее сложные частицы. Среди частиц, образуемых совокупностью атомов, обычно выделяют молекулы, молекулярные ионы и свободные радикалы. Взаимодействие между атомами осуществляется по

причине химической связи: она обусловлена тем, что между атомами действуют *электростатические силы*, т. е. силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов.

Доказано, что в образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и, следовательно, связанные с ядром наименее прочно, так называемые валентные электроны. Именно поэтому строение валентной электронной конфигурации атомов является определяющим фактором при рассмотрении условий образования химической связи.

Согласно теории химической связи, наибольшей устойчивостью обладают внешние оболочки из двух или восьми электронов (электронные группировки благородных газов). Это и служит причиной того, что благородные газы при обычных условиях не вступают в химические реакции с другими элементами. Атомы же, имеющие на внешней оболочке менее восьми (или иногда двух) электронов, стремятся приобрести структуру благородных газов. Такая закономерность позволила сформулировать положение, которое является основным при рассмотрении условий образования молекулы: при образовании молекулы атомы стремятся приобрести устойчивую восьмизлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочки.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам (и веществам) различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи: *ионная, ковалентная и металлическая*. Отнесение химической связи в конкретной частице к определенному типу не всегда является простой задачей. Для ее решения приходится учитывать целую совокупность химических и физических свойств. Любая химическая связь образуется только тогда, когда сближение двух (или большего числа) атомов приводит к *понижению полной энергии системы* (суммы кинетической и потенциальной энергий). Проиллюстрируем это утверждение на примере образования простейшей молекулы, состоящей из двух атомов.

Определяющими факторами являются межъядерное расстояние r и энергия взаимодействия атомов E . На рисунке 8 показано изменение энергии в системе из двух постепенно сближающихся атомов. Вначале атомы разделены большим расстоянием и энергия их взаимодействия близка к нулю (область 1). При сближении атомов между ними возникает слабое ванн-дер-ваальсово взаимодействие (область 2). Когда межъядерное расстояние становится сравнимо с размерами электронных оболочек атомов (область 3), между атомами появляется два конкурирующих вида взаимодействия. Во-первых, притяжение, действующее между ядрами одного и электронами другого атома. Во-вторых, отталкивание, действующее между одноименно заряженными ядрами и электронами обоих атомов. Вначале превалирует притяжение и энергия продолжает уменьшаться вплоть до образования

стабильной молекулы при $r = r_e$. Минимум на кривой, глубина которого равна D_e , показывает тот выигрыш в энергии, которым сопровождается объединение изолированных атомов в молекулу. При дальнейшем сближении атомов (область 4) начинают превалировать силы отталкивания, резко возрастающие на коротких расстояниях. Таким образом, из рисунка 8 следует, что молекулы типа A_2 могут быть количественно охарактеризованы указанием равновесного межъядерного расстояния r_e и энергии связи (энергии диссоциации) D_e . Для молекул типа AB , состоящих из разных атомов, необходимо знать полярность связи, которая характеризуется электрическим моментом диполя (см. ниже).

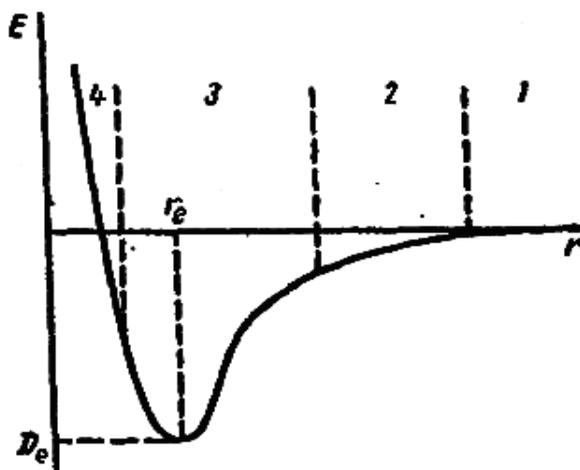


Рисунок 8 – Энергия взаимодействия двух атомов в зависимости от межъядерного расстояния.

Решение вопроса о природе химической связи стало возможным только на базе квантовой механики, основы которой отмечены в предыдущей главе.

Молекула представляет собой устойчивую электронейтральную систему, состоящую из взаимодействующих электронов и нескольких ядер и способную к самостоятельному существованию. Устойчивость молекулы означает, прежде всего, то, что для ее разделения на атомы требуется затрата энергии.

Молекулы – это мельчайшие частицы вещества, на которые его можно разделить без потери химической индивидуальности, т. е. способности к определенным химическим превращениям. Например, водяной пар, воду или лед можно разделить на отдельные молекулы воды, каждая из которых представляет собой объединенные в единую прочную систему атом кисло-

рода и два атома водорода. Атом кислорода образует две химические связи по одной с каждым из атомов водорода.

В отличие от молекул, *молекулярные ионы* – многоатомные частицы, не имеющие электрический заряд сами по себе не могут образовывать какое-либо вещество, так как между ними действуют силы электростатического отталкивания. Поэтому, например, существует ион аммония NH_4^+ , но не существует вещества аммония. Электростатическое отталкивание может быть скомпенсировано лишь одновременным присутствием эквивалентного числа отрицательно заряженных ионов, скажем, ионов Cl^- . Вместе с ионами Cl^- ионы NH_4^+ образуют вещество – хлорид аммония.

В некоторых случаях молекулы или молекулярные ионы могут объединяться в более сложные образования, сохраняя основные черты своего строения и способность выделяться в неизменном виде при определенных изменениях условий. Рассмотрим основные типы химической связи.

4.7 Ковалентная связь

Существуют два принципиальных механизма образования ковалентной связи – обменный и донорно-акцепторный.

Пусть имеются два отдельных, изолированных атома водорода H' и H'' (рисунок 9). При сближении этих атомов силы электростатического взаимодействия – силы притяжения электрона атома H' к ядру атома H'' и электрона атома H'' к ядру атома H' – будут возрастать: атомы начнут притягиваться друг к другу. Одновременно будут возрастать и силы отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов и между электронами этих атомов. Это приведет к тому, что атомы смогут сблизиться между собой настолько, что силы притяжения будут полностью уравновешены силами отталкивания. Расчет этого расстояния (длины ковалентной связи) показывает, что атомы сблизятся настолько, что электронные оболочки, участвующие в образовании связи, начнут перекрываться между собой. Это приводит к тому, что электрон, двигавшийся ранее в поле притяжения только одного ядра, получит возможность перемещаться и в поле притяжения другого ядра. В какой-то момент времени то вокруг одного, то вокруг другого атома будет возникать заполненная оболочка благородного газа (такой процесс может происходить *только* с электронами, обладающими противоположно направленными проекциями спина). При этом возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам.

Область перекрытия между электронными оболочками имеет повышенную электронную плотность, которая уменьшает отталкивание между ядрами и способствует *образованию ковалентной связи*.

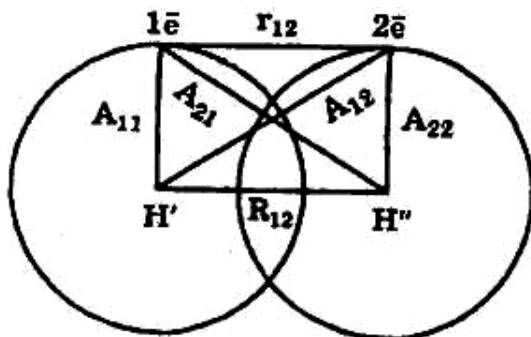


Рисунок 9 – Взаимодействие двух атомов водорода

Таким образом, *связь, осуществляемая за счет образования электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, называется ковалентной.*

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Так, образование молекулы HCl из атомов водорода и хлора происходит также за счет общей пары электронов, однако эта пара в большей мере принадлежит атому хлора, нежели атому водорода, поскольку электроотрицательность хлора гораздо больше, чем водорода (см. ниже).

Разновидность ковалентной связи, образованной одинаковыми атомами, называют *неполярной*, а образованной разными атомами – *полярной*.

Полярность связи количественно оценивается *дипольным моментом μ* , который определяется как произведение длины диполя l – расстояния между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ – на абсолютную величину заряда: $\mu = lq$. Дипольный момент является величиной векторной и направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному. Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. Так, для простейших двухатомных молекул дипольный момент связи равен дипольному моменту молекулы. Напротив, в молекуле оксида углерода (IV) каждая из связей полярна, а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), так как молекула O=C=O линейна и дипольные моменты связей C=O компенсируют друг друга (рисунок 10). Наконец, наличие дипольного момента в молекуле воды означает, что она нелинейна, т. е. связи O-H расположены под углом, не равным 180° (см. рисунок 10). Полярную связь можно рассматривать как промежуточную между чисто ионной и ковалентной неполярной. Наряду с дипольными моментами, для оценки степени полярности связи часто используют и другую характеристику, называемую электроотрицательностью.

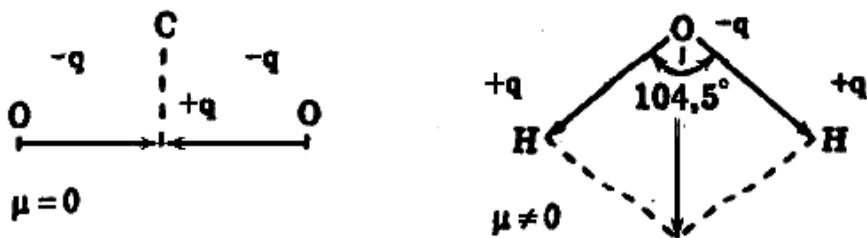


Рисунок 10 – Дипольные моменты молекул CO_2 и H_2O

Электроотрицательность (ЭО) – способность атома притягивать к себе валентные электроны других атомов. ЭО не может быть выражена в единицах каких-либо физических величин, поэтому для ее количественного определения предложены несколько шкал, наибольшее признание из которых получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом (таблица 4).

Таблица 4 – Значения электроотрицательности элементов

Li	Be	B	C	N	O	H
1,0	1,6	2,0	2,5	3,0	3,5	2,1
Na	Mg	Al	Si	P	S	F
0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	4,0
K	Ca	Sc	Ti	Sb	Cr	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,9	1,6	2,8

По шкале Полинга ЭО фтора (наиболее электроотрицательного из всех элементов) условно принята равной 4,0; на втором месте находится кислород, на третьем – хлор. Водород и типичные неметаллы находятся в центре шкалы; значения их ЭО близки к 2. Большинство металлов имеют значения ЭО, приблизительно равные 1,7 или меньше. Отметим, что ЭО – безразмерная величина.

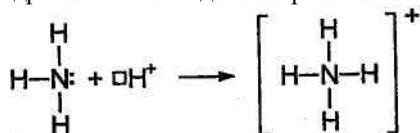
Нетрудно обнаружить закономерность – шкала Полинга в общих чертах напоминает Периодическую систему элементов. Шкала позволяет оценить степень ионности (полярности) связи. Для этого используют зависимость между разностью ЭО и степенью ионности связи (таблица 5).

Таблица 5 – Соотношение между разностью ЭО и степенью ионности связи

Разность ЭО	Степень ионности связи, %	Разность ЭО	Степень ионности связи, %
0	0	2,0	63
0,5	6	2,5	79
1,0	22	3,0	89
1,5	44		

Из таблицы 5 следует, что чем больше разность ЭО, тем больше степень ионности. Разность ЭО, равная 1,7, соответствует 50 %-ному ионному характеру связей, поэтому связи с разностью ЭО больше 1,7 могут считаться ионными, связи с меньшей разностью относят к ковалентным.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары *донора* (поставщика электронов) в общее пользование донора и другого атома – *акцептора*, предоставляющего для этой пары свободную орбиталь. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония (точками обозначены электроны внешнего уровня атома азота, пустым квадратиком – свободная $1s$ -орбиталь иона водорода):



В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что все связи $\text{H}-\text{N}$, образованные по различным механизмам, равноценны. Это обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали $2s$ - и $2p$ -электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали (здесь осуществляется sp^3 -гибридизация – см. ниже).

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, но имеющие небольшое число неспаренных электронов. Для элементов II периода такая возможность, кроме атома азота, имеется у кислорода (две неподеленные пары) и у фтора (три неподеленные пары). Например, ион водорода H^+ в водных растворах никогда не бывает в свободном состоянии, так как из молекул воды H_2O и иона H^+ всегда образуется ион гидроксония H_3O^+ . Ион гидроксония присутствует во всех водных растворах, хотя для простоты в написании сохраняется символ H^+ .

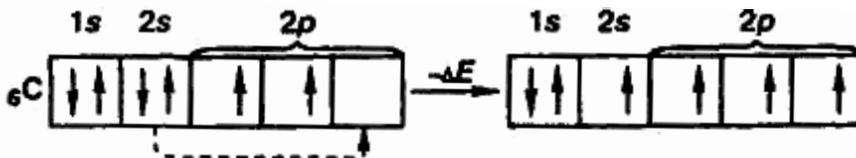
В рамках электронной теории ковалентной связи (часто ее называют спиновой теорией валентности) валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов. В таком случае понятно, что валентность всегда выражается небольшими целыми числами. Мерой валентности можно также считать число химических связей, образуемых атомом данного элемента с другими атомами.

Поскольку электроны внутренних оболочек атома не участвуют в образовании химических связей, максимальная валентность элементов одной и той же группы периодической системы обычно не может превышать ее

порядковый номер. Например, максимальная валентность атома углерода может быть равной 4, серы – 6, хлора – 7.

Валентность должна равняться числу неспаренных электронов.

Рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода, который имеет два неспаренных электрона и два спаренных электрона в состоянии $2s$. При затрате некоторого количества энергии извне эту пару электронов $2s^2$ можно разъединить (распарить) путем перевода одного электрона из состояния $2s$ в состояние $2p$ и сделать эти электроны также валентными:



В таком состоянии атом углерода может образовывать соединения, где он будет четырехвалентен.

Процесс распаривания электронов требует определенной затраты энергии и, казалось бы, он невыгоден. Но для учета энергетических соотношений нужно рассмотреть весь баланс образования связей. Дело в том, что при переходе одного из электронов $2s$ в состояние $2p$ получается состояние атома, в котором он может образовать уже не две, а четыре связи. При образовании химической связи выделяется энергия, поэтому появление двух новых валентностей приводит к выделению дополнительной энергии, которая превосходит энергию, затраченную на распаривание $2s$ -электронов.

Гибридизация орбиталей. Рассмотрим образование молекулы метана CH_4 . Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами: одним s -электроном и тремя p -электронами – $1s^2 2s^2 2p^3$.

Рассуждая аналогично тому, как в случае H_2O или NH_3 , можно было бы предполагать, что атом углерода будет образовывать три связи C-H , направленные под прямым углом друг к другу (p -электроны), и одну связь, образованную s -электроном, направление которой было бы произвольным, поскольку s -орбиталь имеет сферическую симметрию.

Тогда следовало ожидать, что три связи C-H в CH_4 окажутся направленными p -связями и совершенно одинаковыми, а четвертая связь есть ненаправленная s - s -связь и отличается от первых трех.

Экспериментальные данные показали, что все четыре связи C-H в молекуле метана CH_4 одинаковы и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет $109,5^\circ$).

Объяснение этого факта впервые было дано американским химиком Л. Полингом. Ввиду относительной близости значений энергии $2s$ – и $2p$ –

электронов, эти электроны могут взаимодействовать между собой в ходе образования химической связи с электронами другого атома, давая четыре новых равноценных гибридных электронных облака.

Четыре совершенно одинаковые sp^3 -гибридные орбитали атома углерода расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рисунок 11).

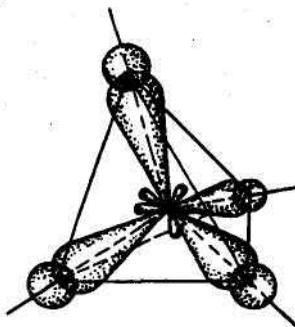


Рисунок 11 – Располо-

орбиталей в молекуле метана

жение sp^3 -гибридных

На рисунке видно, что гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра. Это обуславливает более сильное перекрывание гибридных орбиталей с орбиталями электронов других атомов по сравнению с перекрыванием «обычных» s - и p -орбиталей и приводит к образованию более прочных связей.

Гибридизация оказывается характерной не только для соединений атома углерода. Гибридизация орбиталей происходит всегда, когда в образовании связей участвуют электроны, принадлежащие к различным типам орбиталей.

Рассмотрим примеры различных видов гибридизации s - и p -орбиталей. Гибридизация одной s - и одной p -орбиталей (sp -гибридизация) происходит при образовании молекул галогенидов элементов II группы (Be, Mg, Zn и др.). Атомы этих элементов в основном состоянии имеют на внешнем слое два спаренных s -электрона. В результате возбуждения один из электронов s -орбитали переходит на близкую по энергии p -орбиталь, т. е. появляются два неспаренных электрона, один из которых занимает s -, а другой p -орбиталь. При возникновении химической связи эти две различные орбитали превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (тип гибридизации – sp), направленные под углом 180° друг к другу, т. е. эти две связи имеют противоположное направление (рисунок 12).

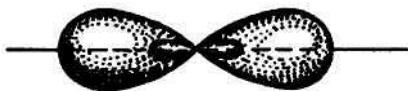


Рисунок 12 – Взаимное расположение гибридных sp -орбиталей

Экспериментальное определение структуры молекул BeX_2 , ZnX_2 , HgX_2 и т. д. (X – галоген) показало, что эти молекулы действительно являются линейными.

Остановимся подробнее на структуре молекулы ацетилена C_2H_2 . В молекуле ацетилена каждый атом углерода находится в sp -гибридном состоянии, образуя две гибридные связи, направленные под углом 180° друг к другу. Как в случае связей $C-C$, так и в случае связей $C-H$ возникает общее двухэлектронное облако, образующее σ -связи. σ -связью называют связь, возникающую при обобществлении электронных облаков двух атомов, если облака перекрываются по линии, соединяющей атомы.

Но в молекуле ацетилена в каждом из атомов углерода содержится по два p -электрона, которые не принимают участия в образовании σ -связей. Молекула ацетилена имеет плоский линейный «скелет», поэтому оба p -электронных облака в каждом из атомов углерода выступают из плоскости молекулы в перпендикулярном к ней направлении. При этом происходит также некоторое взаимодействие электронных облаков, но менее сильное, чем при образовании σ -связей. В итоге в молекуле ацетилена образуются еще две ковалентные углерод-углеродные связи, называемые π -связями (рисунок 13).

В общем случае π -связью можно назвать ковалентную связь, образованную при перекрывании атомных орбиталей вне линии, соединяющей атомы.

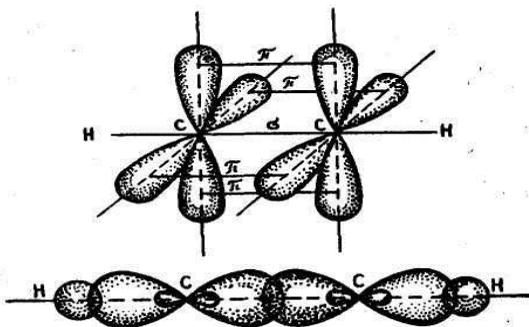
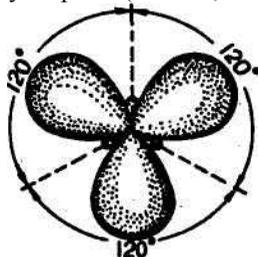


Рисунок 13 – Структура молекулы ацетилена

Мы разобрали случай образования кратных связей между атомами углерода для молекулы ацетилена – случай образования тройной связи, которая

состоит из одной σ - и двух π -связей. σ -связи являются более прочными, чем π -связи, что объясняет большую реакционную способность непредельных углеводородов по сравнению с предельными.

Еще один вид гибридизации s - и p -орбиталей осуществляется в соединениях бора, алюминия или углерода (этилен, бензол):



Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона: один s - и два p -электрона. В этом случае при образовании соединений бора происходит гибридизация одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, расположенные под углом 120° друг к другу.

4. 8 Ионная связь

Природу ионной связи, структуру и свойства ионных соединений можно объяснить электростатическим взаимодействием ионов.

Ионная связь – электростатическое притяжение между ионами, образованными путем практически полного смещения электронной пары к одному из атомов. Этот тип связи образуется, если разность электроотрицательностей атомов велика ($>1,7$ по шкале Полинга). Ионная связь – предельный случай полярной ковалентной связи.

Электрические заряды ионов обуславливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав соединения. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Иначе говоря, ионная связь, в отличие от ковалентной, характеризуется *ненаправленностью*.

Понятно, что взаимодействие друг с другом двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей. В силу этого у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Следовательно, в отличие от ковалентной, ионная связь характеризуется также *ненасыщаемостью*.

Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным чис-

лом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов, поэтому координационное число в «чисто» ионных соединениях зависит не только от специфики электронной конфигурации элементов, но определяется и соотношением размеров ионов. Так, при соотношении ионных радиусов в пределах 0,41–0,73 имеет место октаэдрическая координация ионов, при соотношении 0,73–1,37 – кубическая координация и т. д. Например, при взаимодействии ионов Na^+ (r_{Na^+} , 0,098 нм) и Cl^- (r_{Cl^-} , 181 нм), соотношение значений радиусов которых равно 0,54, возникает октаэдрическая координация. Подобная взаимная координация ионов достигается при образовании простой кубической кристаллической решетки хлорида натрия, в узлах которой находятся ионы натрия (темные кружочки) и ионы хлора (светлые кружочки) (рисунок 14).

Таким образом, весь кристалл поваренной соли представляет собой как бы одну огромную макромолекулу, состоящую из огромного числа ионов (Na^+ и Cl^-)_n. Поэтому для ионных соединений понятие простых двухатомных молекул типа NaCl или CsBr

при обычных условиях теряет смысл. Отдельные молекулы типа NaCl существовать все же могут, но лишь в газовой фазе при очень высоких температурах (температура плавления NaCl составляет 800 °С, температура кипения – 1450 °С) и низких давлениях, когда вероятность столкновения между молекулами мала.

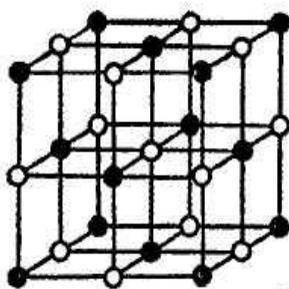


Рисунок 14 – Кристаллическая решетка хлорида натрия

Однако энергия разрыва ионной связи не определяется только энергией притяжения ионов, так как не существует молекул, которые, находясь в основном состоянии, распались бы в газовой фазе на ионы. Это следует из того, что работа, затрачиваемая на ионизацию атома металла, не компенсируется энергией, выделяющейся при присоединении электрона к атому галогена. Так, минимальная энергия ионизации атома цезия (3,89 эВ) превосходит максимальную энергию сродства к электрону, которой обладает атом хлора (3,83 эВ). Таким образом, даже такая «предельно ионная» молекула, как хлорид цезия, фактически не является ионной на 100 процентов.

Наглядное доказательство отсутствия «полного разделения» заряда в типичных ионных молекулах получено на основании измерений электрического момента диполя и межъядерных расстояний. В частности, экспериментально определенная величина электрического момента диполя молекулы NaCl в газовом состоянии ($33,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) заметно меньше теоретиче-

ской ($40 \cdot 10^{30}$ Кл·м). Последняя может быть получена исходя из предположения о существовании ионов Na^+ и Cl^- при значении межъядерного расстояния в молекуле поваренной соли (250 пм). Диссоциация галоидов щелочных металлов на ионы в полярных растворителях объясняется тем, что ионы имеют большие энергии сольватации и способны скомпенсировать недостаточную энергию диссоциации на ионы в газовой фазе.

У атомов одних элементов преимущественно проявляется тенденция к потере электронов с превращением в положительно заряженные ионы (*катионы*) атомы же других элементов, наоборот, стремятся приобрести электроны, переходя при этом в отрицательно заряженные ионы (*анионы*).

Способность элемента образовывать простые ионы обусловлена электронной конфигурацией его атомов, а также величиной его *электроотрицательности, энергии ионизации и сродства к электрону*. Понятно, что легче всего катионы образуют элементы с малыми энергиями (потенциалами) ионизации – щелочные и щелочноземельные металлы. Образование же в условиях обычных химических превращений простых катионов других элементов менее вероятно, так как это связано с затратой большой энергии на ионизацию атомов.

Простые *анионы* легче всего образуют *p*-элементы VII группы вследствие их высокого сродства к электрону. Присоединение одного электрона к атомам кислорода, серы, углерода, некоторым другим элементам сопровождается выделением энергии. Присоединение же последующих электронов с образованием свободных многозарядных простых анионов места не имеет.

Поэтому соединения, состоящие из простых ионов, немногочисленны. Они легче всего образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами.

4.9 Степень окисления элементов

Как уже подчеркивалось выше, способность того или иного атома образовывать ионную связь характеризуют понятием степени окисления элемента.

Степень окисления – условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионный характер.

Это означает, что более электроотрицательный атом, смещая к себе полностью одну электронную пару, приобретает заряд -1 . неполярная ковалентная связь между одинаковыми атомами не дает вклада в степень окисления.

При пользовании степенями окисления полезно придерживаться следующих правил:

- 1) сумма степеней окисления атомов в любой частице равна ее электрическому заряду. Следовательно, степень окисления элемента в его простом веществе равна нулю;

- 2) в соединениях фтор всегда проявляет степень окисления -1 ;

3) степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 (кроме OF_2 , H_2O_2 и др.);

4) степень окисления водорода равна $+1$ в соединениях с неметаллами, -1 в соединениях с металлами (KH , CaH_2).

Максимальная положительная степень окисления элемента обычно совпадает с номером его группы в периодической системе. Максимальная отрицательная степень окисления элемента равна максимальной положительной степени окисления минус восемь.

Исключение составляют фтор, кислород, железо: их высшая степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к I группе.

Понятие степени окисления введено в предположении о полном смещении пар электронов к тому или другому атому (показывая при этом заряд ионов, образующих ионное соединение). Поэтому следует помнить, что в полярных соединениях степень окисления означает число электронов, лишь *смещенных* от данного атома к атому, связанному с ним.

Совсем формальным понятие степени окисления становится, когда оно используется при рассмотрении ковалентного соединения.

Различие между понятием степени окисления и валентности в ковалентных соединениях наглядно можно проиллюстрировать на хлорпроизводных метана: валентность углерода везде равна четырем, а степень окисления (считая степени окисления водорода $+1$ и хлора -1 во всех соединениях) в каждом соединении разная:



Таким образом, *степень окисления* – условное, формальное понятие, которое чаще всего не характеризует реальное валентное состояние атома в молекуле. Однако это понятие бывает полезным при описании окислительно-восстановительных реакций.

Степень окисления и окислительное число. При реакциях образования ионных соединений переход электронов от одних реагирующих атомов или ионов к другим сопровождается соответствующим изменением так называемой электровалентности. При образовании соединений ковалентной природы такого изменения электровалентного состояния атомов фактически не происходит, а только имеет место перераспределение электронных связей, причем валентность элементов исходных реагирующих веществ не изменяется. В настоящее время для характеристики состояния элемента в соединениях введено условное понятие *степени окисления*. Численное выражение степени окисления называется *окислительным числом*.

Окислительные числа атомов могут иметь положительное, нулевое и отрицательное значения. Положительное окислительное число определяется числом электронов, оттянутых от данного атома, а отрицательное окисли-

тельное число – числом притянутых данным атомом электронов. Окислительное число может быть приписано каждому атому в любом веществе, для чего нужно руководствоваться следующими простыми правилами:

1 Окислительные числа атомов в любых элементарных веществах равны нулю.

2 Окислительные числа элементарных ионов в веществах ионной природы равны значениям электрических зарядов этих ионов.

3 Окислительные числа атомов в соединениях ковалентной природы определяются при условном расчете, что каждый оттянутый от атома электрон придает ему заряд, равный +1, а каждый притянутый электрон – заряд, равный -1.

4 Алгебраическая сумма окислительных чисел всех атомов любого соединения равна нулю.

5 Атом фтора во всех его соединениях с другими элементами имеет окислительное число -1.

Определение степени окисления связано с понятием электроотрицательности элементов (см. раздел 4.5). С использованием этого понятия формулируется еще одно правило.

6 В соединениях окислительное число отрицательно у атомов элементов с большей электроотрицательностью и положительно у атомов элементов с меньшей электроотрицательностью.

Понятие степени окисления, таким образом, пришло на смену понятию электровалентности. В связи с этим представляется нецелесообразным пользоваться и понятием ковалентности. Для характеристики элементов следует применять понятие валентности, определяя ее числом электронов, используемых данным атомом для образования электронных пар, независимо от того, притягиваются они к данному атому или, наоборот, оттягиваются от него. Тогда валентность будет выражаться числом без знака. В отличие от валентности, степень окисления определяется числом электронов, оттянутых от данного атома (положительная), или притянутых к нему (отрицательная). Во многих случаях арифметические значения валентности и степени окисления совпадают – это вполне естественно. В некоторых же случаях числовые значения валентности и степени окисления отличаются друг от друга. Так, например, в молекулах свободных галогенов валентность обоих атомов равна единице, а степень окисления – нулю. В молекулах кислорода и пероксида водорода H-O-O-H валентность обоих атомов кислорода равна двум, а степень окисления их в молекуле кислорода равна нулю, а в молекуле пероксида водорода – минус единице. В молекулах азота и гидразина $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ валентность обоих атомов азота равна трем, а степень окисления в молекуле элементарного азота – нулю, а в молекуле гидразина – (-2): $\text{N} \equiv \text{N}$.

Очевидно, что валентность характеризует только атомы, входящие в состав какого-либо соединения, хотя бы гомоядерного, т. е. состоящего из атомов одного элемента, о валентности отдельных атомов говорить бессмысленно. Степень же окисления характеризует состояние атомов как входящих в состав какого-либо соединения, так и существующих отдельно.

4.10 Металлическая связь

Металлы отличаются от других веществ высокими значениями электро- и теплопроводности, а их структура характеризуется высокими координационными числами. О существовании межатомной связи в металлах свидетельствуют энергии атомизации металлов, которые меняются в широких пределах (таблица 6). Для сравнения здесь помещены данные по энергии атомизации таких типичных ковалентных кристаллов, как кремний и германий. Сравнительно небольшими энергиями атомизации характеризуются металлы. Для этих металлов сверху вниз по Периодической системе Д. И. Менделеева происходит закономерное уменьшение значений энергий атомизации. Для переходных металлов наблюдаются большие величины энергий атомизации, соизмеримые с энергией ковалентных связей.

Таблица 6 – Энергии атомизации металлов

Металл	Энергия атомизации, кДж/моль	Металл	Энергия атомизации, кДж/моль	Металл	Энергия атомизации, кДж/моль
Li	263,8	Al	514	V	510,8
K	225,7	Ga	418	Nb	719
Na	181	In	332	Ta	781,7
Rb	128,3	Tl	239	Cr	395
Cs	125	Si	763	Mo	654
Cu	539	Ge	643,3	W	855
Ag	456	Sn	493	Ru	654
Au	383,5	Pb	291,8	Os	788,3

Между ковалентной и металлической связями имеется большое сходство – оба типа химической связи основаны на обобществлении валентных электронов. Только в металлах обобществленные электроны обслуживают *весь кристалл*, т. е. они полностью делокализованы. Этим объясняются отсутствие пространственной направленности металлической связи и высокие координационные числа металлических структур. Это означает, что металлическая связь не проявляет свойств насыщенности, столь характерных для ковалентной связи. Делокализация же валентных электронов в металлах является следствием многоцентрового характера металлической связи. Многоцен-

тровость металлической связи обеспечивает высокую электрическую проводимость и теплопроводность металлов.

Металлическая связь – многоцентровая химическая связь, основанная на обобществлении внешних электронов атомов. Таким образом, металлическая связь характерна только для конденсированного состояния вещества. В паро- и газообразном состоянии атомы всех веществ, в том числе и металлов, связаны между собой только ковалентной связью или не связаны вообще.

Метод ВС (валентных связей) не может полностью интерпретировать металлическую связь. В металлах с их высокими координационными числами наблюдается сильный недостаток валентных электронов по сравнению с двухэлектронной и двухцентровой ковалентной связью. С точки зрения ММО (межмолекулярных орбиталей) металлическая связь характеризуется дефицитом электронов против нормальной ковалентной связи. Поэтому порядок связи в металлах и истинных металлоидах может быть любым дробным числом. Отсюда металлоиды, как правило, не подчиняются правилам классической валентности, т. е. ковалентности. Из-за этого для истинных металлоидов невозможно предсказать их формульный состав на основе классических представлений о валентности, а потому здесь нужны другие концепции.

Металлическая связь не исключает некоторой доли ковалентности. В чистом виде эта связь характерна только для щелочных и щелочноземельных металлов. Ряд физических свойств других металлов, особенно переходных (температура плавления и кипения, энергия атомизации, твердость, межатомное расстояние), свидетельствует о несводимости химической связи в них только к металлической. Современными физическими методами исследования установлено, что в переходных металлах лишь небольшая часть валентных электронов находится в состоянии обобществления. Число электронов, принадлежащих всему кристаллу, невелико – ~ 1 электрон/атом. Например, такой типичный переходный металл, как ниобий, имеет концентрацию обобществленных электронов всего лишь 1,2 на один атом Nb. Остальные же электроны осуществляют направленные ковалентные связи между соседними атомами. Перекрывание направленных электронных облаков наблюдается уже в *p*-металлах, но особенного развития достигает в переходных *d*-металлах. Это объясняется большими размерами и сложной геометрией *d*-электронных облаков.

В настоящее время принято считать, что все основные свойства металлов определяются природой металлической связи. Но наиболее специфическим свойством металлов, качественно отличающим их друг от друга в конденсированном состоянии, является отрицательный температурный коэффициент электрической проводимости. Это означает, что металлы с ростом температуры уменьшают электрическую проводимость. А носителями электрического тока в металлах как раз выступают обобществленные электроны.

В начале XX в. П. Друде и Х. Лоренц применили к электронам проводимости металлов кинетическую теорию газов и ввели понятие электронного газа. Эта теория свободных электронов хорошо объяснила закон Ома и связь электрической проводимости с теплопроводностью (закон Видемана – Франца), но не объяснила главного отличия металлов от других твердых тел, а именно – температурную зависимость электрической проводимости. Действительно, в теории свободных электронов Друде и Лоренца кинетическая энергия электронов равна

$$m_0 v^2 / 2 = \frac{3}{2} kT,$$

где k – постоянная Больцмана.

Из уравнения следует, что с повышением температуры скорость движения электронов v должна расти, а вместе с ней и проводимость. Однако с ростом температуры электрическая проводимость падает, и в этом заключается характерная особенность металлов.

Поведение электронной проводимости правильно описывается квантовой теорией металлов, которая представляет собой приложение квантовой статистики к металлам. Ее исходные представления: 1) электроны системы неразличимы; 2) обязательно выполнение принципа Паули, т. е. в любой системе в данном состоянии не может находиться более одного электрона с данной ориентацией спина; 3) изменение состояния электронов определяется изменением хотя бы одного из четырех квантовых чисел. Расчеты, проведенные с учетом основных положений квантовой статистики применительно к металлам, позволяют вывести уравнение:

$$E_0 = 36,1 (n_0/V_0)^{2/3},$$

где E_0 – энергия Ферми;

n_0 – число электронов проводимости на один атом;

V_0 – молярный объем металла.

Ниже приведены значения энергии Ферми для металлов 1 группы Периодической системы (при $n_0 = 1$):

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
E_0 , эВ	4,74	3,16	2,06	1,76	1,53	7,10	5,52	5,56

Согласно квантовой теории, уже при $T = 0$ К энергия электронов в металлах измеряется несколькими электрон-вольтами. По классической теории электронного газа, средняя энергия электронов при комнатной температуре (293,2 К) должна быть равна $\sim 0,03$ эВ. Таким образом, в действительности (квантовая теория) электроны в металлах уже при 0 К имеют энергию

на два порядка выше энергии, рассчитанной по кинетической теории газов при комнатной температуре. Отсюда следует, что повышение температуры практически не влияет на скорость электронов. Такое состояние системы называется *вырожденным*. Следовательно, в металлическом состоянии вещества электроны проводимости энергетически вырождены.

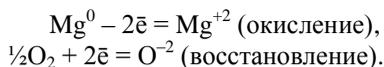
Вырождение электронов служит главной причиной, в результате которой металлы с повышением температуры уменьшают свою проводимость. С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, что ведет к более интенсивному рассеянию электронов. Из-за этого длина свободного пробега электронов падает, что уменьшает их подвижность. Колебания атомных остовов решетки в современной физике уподобляются стоячим звуковым волнам. Кванты звуковых волн называют *фононами*. С повышением температуры энергия фононов растет, и вместе с ней увеличивается рассеяние электронов на фононы. Таким образом, падение электрической проводимости с ростом температуры (металлический ход проводимости) обусловлено уменьшением подвижности при практически неизменной концентрации электронов проводимости.

4.11 Окислительно-восстановительные реакции

Окисление первоначально рассматривалось как реакция присоединения кислорода к какому-либо веществу. Противоположный процесс – отнятие кислорода от вещества (или присоединение водорода к нему) – называли реакцией восстановления. Развитие электронной теории строения атомов и химической связи дало возможность широко обобщить представления об окислительно-восстановительных реакциях.

С современной точки зрения при окислительно-восстановительных реакциях происходит оттягивание электронов от одних атомов (окисление) и притягивание электронов к другим (восстановление). Например, при горении магния в кислороде $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ два валентных электрона атома магния оттягиваются и прочно удерживаются атомом кислорода, что, собственно, и приводит к образованию молекулы оксида магния.

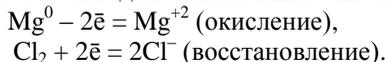
Используя понятие об окислительном числе (см. п. 4.8), реакцию горения магния в кислороде можно выразить в электронной форме следующими уравнениями:



Из этих уравнений следует, что окисление магния – это процесс оттягивания от его атома двух валентных электронов атомом окислителя, в данном случае кислорода, который восстанавливается, принимая при этом отрицательную степень окисления.

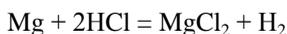
Аналогичный процесс имеет место и при взаимодействии магния с рядом других элементарных веществ, атомы которых имеют значительное сродство к электрону. Например, магний сгорает в струе хлора, реагируя с ним, как и с кислородом, по уравнению: $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$.

В электронной форме эта реакция записывается аналогичными уравнениями, как и для процесса взаимодействия магния с кислородом:

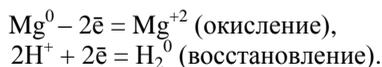


Здесь хлор является окислителем, а взаимодействие магния с хлором – реакцией окисления магния; атомы хлора, оттягивая электроны от атома магния, восстанавливаются, принимая отрицательную степень окисления.

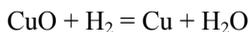
При взаимодействии магния с соляной кислотой



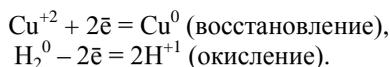
также имеет место переход электронов от атома магния к иону водорода, который восстанавливается до элементарного водорода:



В реакциях восстановления элементов из соединений происходят аналогичные процессы, что может быть показано на примере восстановления меди из ее оксида водородом:



или в электронной форме:



Элементарный водород, являющийся в этой реакции восстановителем, отдавая электроны, окисляется и принимает положительную степень окисления.

Анализ этих и аналогичных им реакций приводит к заключению, что сущность реакции окисления заключается в отдаче электронов атомами окисляющегося элемента атомам восстанавливающегося элемента, которые, принимая электроны, восстанавливаются. Таким образом, сущность реакции восстановления заключается в присоединении электронов атомами восстанавливающегося элемента от атомов окисляющегося элемента, которые, отдавая электроны, окисляются. Очевидно, что реакция окисления неотделима от реакции восстановления и каждая из них составляет одну из двух неразрывно связанных стадий единого окислительно-восстановительного процесса.

Вещества, атомы которых в процессе реакции присоединяют электроны, называются окислителями, а вещества, атомы которых отдают свои электроны, называются восстановителями. Элементы, входящие в состав окислителей, восстанавливаются, и, наоборот, элементы, входящие в состав восстановителей, окисляются.

Происходящий при окислительно-восстановительных реакциях переход электронов от одних реагирующих атомов к другим сопровождается соответствующим изменением степени их окисления. По этому, собственно, признаку и устанавливается окислительно-восстановительный характер любой реакции.

Для определения окислительного числа химических элементов, входящих в состав различных веществ, рекомендованы простые и в то же время четкие правила (см. п. 4.9), которые здесь могут быть дополнены следующими:

1 Окислительное число атомов кислорода в большинстве его соединений равно -2 ; исключения составляют соединения с фтором, в которых окислительное число кислорода положительно, и пероксиды, в которых оно равно -1 .

2 Окислительное число водорода в соединениях его с окислительными элементами равно $+1$, а в соединениях с металлами -1 .

3 В большинстве органических соединений полярность связи между атомами выражена слабо, но окислительные числа атомов в них определяются так же, как и в неорганических соединениях с полярной связью; в углеводородах, как соединениях с неполярной связью, степени окисления углерода и водорода, очевидно, равны нулю.

4 В любом сложном ионе алгебраическая сумма окислительных чисел всех атомов должна равняться заряду иона.

5 В ходе окислительно-восстановительных реакций окислительные числа окисляющихся элементов повышаются, а восстанавливающихся элементов – понижаются.

Окислительно-восстановительные реакции возможны только в тех случаях, если электроны, которые перемещаются от атома окисляющегося элемента, находятся на более высоком энергетическом уровне по сравнению с теми вакантными уровнями окислителя, на которые они переходят; перемещение происходит до тех пор, пока энергетические уровни в атомах обоих веществ не сравниваются.

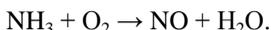
Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо знать окислительные и восстановительные свойства исходных и образующихся в реакции соединений, которые обычно устанавливаются экспериментально или на основе известных свойств элементов. Необходимо учитывать, что в окислительно-восстановительных реакциях происходит только эквивалентный обмен электронами между окислителем и восстановителем, т. е. суммарно число электронов, теряемых восстановителем и приобретаемых окислителем, равны, и никогда не образуется свободных электронов.

Применяют в основном два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций:

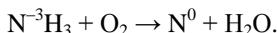
1) электронного баланса, основанный на определении общего числа электронов, перемещающихся от восстановителя к окислителю;

2) ионно-электронный, предусматривающий раздельное составление ионных уравнений для процесса окисления и для процесса восстановления с последующим суммированием их в общее ионное уравнение.

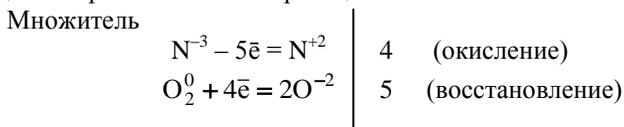
Рассмотрим последовательность приемов при составлении уравнений по методу электронного баланса, как более универсального, на примере реакции:



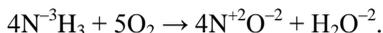
Сначала надо определить и записать значения окислительных чисел тех элементов, у которых они изменяются в процессе реакции:



Затем следует определить изменения в значениях окислительных чисел, выявить восстановитель и окислитель и составить уравнения электронного баланса реакции. В ходе данной реакции окислительное число азота повысилось с -3 до $+2$, т. е. азот окислился; следовательно, аммиак является восстановителем. Величина окислительного числа кислорода понизилась с 0 до -2 , т. е. кислород восстановился и, следовательно, элементарный кислород является окислителем. Выявленное перемещение электронов записывается в виде электронного баланса реакции:

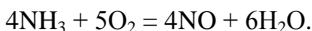


Учитывая, что электронный обмен является эквивалентным, общее число перемещающихся электронов определяется по правилам нахождения наименьшего кратного; в данной реакции, как это нетрудно видеть, оно равно 20 . Найденные множители 4 и 5 являются коэффициентами перед формулами восстановителя и окислителя в левой части уравнения. Тогда схема уравнения реакции примет следующий вид:



Выявление коэффициента перед формулой воды в правой части уравнения производится сопоставлением чисел атомов водорода и кислорода в левой и правой частях схемы. Очевидно, что перед формулой воды требует-

ся поставить коэффициент 6. В окончательном виде получим следующее уравнение:



Для установления отношений масс в окислительно-восстановительных реакциях принято пользоваться окислительными и восстановительными эквивалентами. *Окислительный эквивалент* – это масса окислителя, приходящаяся на единицу уменьшения степени окисления восстанавливающегося элемента. *Восстановительный эквивалент* – это масса восстановителя, приходящаяся на единицу увеличения степени окисления окисляющегося элемента.

Таким образом, в соответствии с определением окислительный и восстановительный эквиваленты равны значениям молей, деленным на число приобретенных или утраченных электронов. Так, например, для рассмотренной выше реакции окисления аммиака в оксиде азота окислительный эквивалент кислорода равен его молярной массе, деленной на 4, т. е. $32/4 = 8$ г. Восстановительный эквивалент аммиака соответственно равен его молярной массе, деленной на 5, т. е. $17,03/5 = 3,41$ г.

В соответствии с законом эквивалентов окислители и восстановители реагируют между собой в количествах, пропорциональных их окислительным и восстановительным эквивалентам.

4.12 Типы взаимодействия молекул

Индивидуальные молекулы в качестве структурной единицы вещества встречаются довольно редко. Обычно существование молекул в индивидуальной форме характерно для газового состояния вещества, но и здесь состав молекул иногда не соответствует простейшей формуле, а, как показывает определение молекулярной массы, отвечает удвоенной или утроенной формуле. Строго говоря, существование индивидуальных простейших молекул характерно только для разреженных газов, когда силы взаимодействия между отдельными молекулами ничтожны. При сжатии газов, когда происходит значительное увеличение их плотности, силы межмолекулярного взаимодействия – *ван-дер-ваальсовы силы* – становятся ощутимыми, и это приводит к созданию условий для образования из молекул различных ассоциатов.

При конденсации паров происходит весьма значительное увеличение плотности вещества, чему соответствует значительное усиление межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим свойства полученной жидкости существенно отличаются от свойств образовавшего ее пара. Прежде всего, вещества в жидком состоянии, в отличие от бесструктурного и хаотичного газового состояния, приобретают определенную структуру, обуславливающую сохранение при данной температуре постоянного объема, но еще недостаточную для при-

дания веществу постоянной формы. Следует отметить, что степень увеличения плотности жидкости по сравнению с плотностью соответствующего газа зависит от температуры: она тем больше, чем ниже температура.

Ван-дер-ваальсовы силы. Как уже было указано, ван-дер-ваальсовы силы зависят, прежде всего, от расстояния между центрами взаимодействующих молекул. Вообще их значение очень невелико.

Тщательное теоретическое и экспериментальное изучение показало, что наиболее существенным признаком ван-дер-ваальсовых сил является универсальность – эти силы действуют без исключения между всеми молекулами и атомами. Однако они более или менее значительны лишь тогда, когда молекулы (или атомы) находятся на близких расстояниях друг от друга и, как правило, возрастают с увеличением числа электронов в молекулах (что приблизительно соответствует увеличению их молекулярной массы). Увеличение ван-дер-ваальсового притяжения между тяжелыми молекулами подтверждается тем фактом, что в рядах родственных веществ (например, углеводородов) температуры кипения возрастают с увеличением молекулярной массы.

Как известно (подраздел 4.9), существенным признаком молекул является их электрическая полярность, причем разные молекулы отличаются друг от друга степенью полярности. Более важным, однако, в определении характера межмолекулярных взаимодействий является не степень, а само наличие или отсутствие полярности. Таким образом, по типам взаимодействующих молекул выделяют три типа межмолекулярных взаимодействий:

- 1) полярных молекул с полярными;
- 2) полярных молекул с неполярными;
- 3) неполярных молекул с неполярными.

Взаимодействие первого типа называется *ориентационным*, второго – *индукционным* и третьего – *дисперсионным*.

Таким образом, ориентационное взаимодействие проявляется только у молекул, обладающих собственным электрическим моментом диполя. Молекулы ориентируются относительно друг друга так, что сближаются разноименными электрическими полюсами. Значение ориентационного взаимодействия тем больше, чем больше электрический момент диполя и чем меньше расстояние между молекулами.

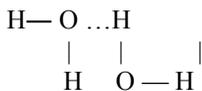
Индукционное взаимодействие связано с поляризацией неполярных молекул под действием окружающих электрических диполей. Энергия индукционного взаимодействия в 10–20 раз меньше энергии ориентационного.

Дисперсионное взаимодействие возникает даже между неполярными молекулами, когда вследствие пульсирующего движения электронного облака у одной из молекул на мгновение появляется электрический диполь, который индуцирующе действует на соседнюю молекулу.

Для реальных молекул, однако, невозможно установить какой-либо определенный тип ван-дер-ваальсова взаимодействия. Практически при взаимодействии молекул проявляются в определенной мере все три типа – ориентационный, индукционный и дисперсионный эффекты.

Водородная связь. Простейшие соединения водорода с легкими, сильно электроотрицательными элементами, например фтором или кислородом, отличаются от аналогичных соединений с тяжелыми элементами ненормально высокими температурами кипения и плавления. Это объясняли способностью молекул соответствующих водородных соединений (например, фтороводорода, воды, аммиака) образовывать ассоциаты – димеры, тримеры и более сложные полимеры. Такая ассоциация молекул осуществляется посредством возникновения так называемой водородной связи.

Условием для возникновения водородной связи является большая величина электроотрицательности у атома, непосредственно связанного в молекуле с атомом водорода. Положительно поляризованный атом водорода, по существу почти лишенный электронного облака, способен, благодаря своему малому размеру, проникать в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома (фтора, кислорода, азота). В результате этого атом водорода одной молекулы связывается неподеленной электронной парой атома электроотрицательного элемента другой молекулы. Эта связь атома водорода, входящего в одну молекулу, с атомом электроотрицательного элемента, входящего в другую молекулу, и является водородной связью. Ниже схематически показана ассоциация двух молекул воды посредством водородной связи:



Водородную связь обычно изображают точками.

По своей силе водородная связь занимает среднее положение между ван-дер-ваальсовой и обычной ковалентной связью. Энергия водородной связи примерно в десять раз больше, чем энергия ван-дер-ваальсовых сил, и в десять – двадцать раз меньше энергии ковалентной связи. Несмотря на свою сравнительно малую прочность, водородная связь часто существенно определяет структуру и свойства веществ.

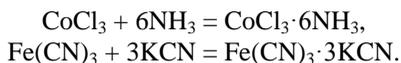
За счет проявления водородной связи могут образоваться, как мы видели, димеры, тримеры и более сложные полимеры водородных соединений. Однако различные полимеры могут образоваться и не за счет водородных связей. Так, например, известно, что оксиды азота NO и NO₂, оксид серы SO₃ и некоторые другие неорганические соединения способны образовывать полимеры (например, N₂O₂, N₂O₄, S₃O₉).

Реакции *полимеризации* являются реакциями особого типа, отличающимися от реакций соединения, разложения, замещения и обмена тем, что в

реакцию полимеризации вступает одно вещество и в результате реакции получается также одно вещество. Далее при реакции полимеризации элементный состав вещества может не изменяться, но существенно изменяется молекулярная масса полимеризуемого вещества.

4.13 Комплексные соединения

К началу XX века был накоплен материал по особой группе соединений, состав которых не находил объяснений с позиций классической теории валентности. Соединения типа BF_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , CO_2 и др., в которых элемент проявляет свою обычную максимальную валентность, называются валентно-насыщенными соединениями, или *соединениями первого порядка*. При взаимодействии соединений первого порядка друг с другом образуются *соединения высшего порядка*. К соединениям высшего порядка относятся гидраты, аммиакаты, продукты присоединения кислот, органических молекул, двойные соли и многие другие. Вот примеры образования соединений высшего порядка:

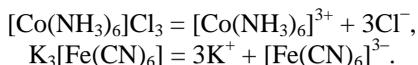


Швейцарский химик Альфред Вернер ввел в химию представления о соединениях высшего порядка и дал первое определение понятию *комплексного соединения*. К комплексным соединениям он относил наиболее устойчивые соединения высшего порядка, которые в водном растворе либо вообще не распадаются на составные части, либо распадаются в самой незначительной степени. Тот факт, что в водных растворах комплексных соединений не наблюдались реакции, свойственные отдельным составляющим, он объяснил особой устойчивостью этих соединений. Вернер в 1893 г. высказал предположение о том, что любой элемент после насыщения его обычных валентностей способен проявлять еще и дополнительную валентность – *координационную*. Именно за счет координационной валентности и происходит образование высшего порядка.

По координационной теории Вернера, в каждом комплексном соединении различают внутреннюю и внешнюю сферы. Более тесно связанные частицы внутренней сферы называют комплексным ионом, или комплексом. При написании координационной формулы эту часть комплексного соединения заключают в квадратные скобки. Координационные формулы соединений высшего порядка могут быть записаны так: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В химических реакциях, в процессах растворения, в структуре кристалла комплекс выступает как самостоятельная единица. Частицы внешней сферы, связанные в соединении менее прочно, в процессах растворения или в

реакциях обмена отщепляются от соединения, образуя самостоятельные ионы:



Центральный атом внутренней сферы, вокруг которого группируются ионы или молекулы, называется *комплексообразователем*, или ядром комплекса. Роль комплексообразователей чаще всего выполняют катионы металлов, реже нейтральные атомы или анионы. Ионы или молекулы, координирующиеся вокруг центрального атома во внутренней сфере, называются *лигандами*. Лигандами могут служить анионы Γ^- (анионы галогенов), OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др., нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO , Г_2 , N_2H_4 , этилдиамин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, аминокусусная кислота $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ и т. д.

Координационное число, или *координационная валентность* (КВ), – число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут быть заняты лигандами. Координационное число обычно больше степени окисления комплексообразователя. Известны координационные числа 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12. Чаще встречаются комплексные соединения с координационной валентностью 4, 6 и 2. Эти числа соответствуют наиболее симметричной геометрической конфигурации комплекса – октаэдрической (6), тетраэдрической, или квадратной (4), и линейной (2). Координационная валентность зависит от природы комплексообразователя и лигандов. Незаряженные лиганды обычно могут присоединяться к комплексообразователю в большем числе, чем заряженные: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Координационная валентность зависит также от размеров комплексообразователя и лигандов. Например, с ионами Cl^- , Br^- , I^- алюминий проявляет координационное число 4, а с меньшим ионом F^- – число 6: $\text{K}[\text{AlCl}_4]$ и $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$.

Координационная емкость лиганда – число мест во внутренней сфере комплекса, занимаемых каждым лигандом. Для большинства лигандов координационная емкость равна единице, реже двум. Анионы галогенов, CN^- , NH_3 занимают в комплексах одно координационное место и называют *монодентными лигандами*. Гидразин, аминокусусная кислота, этилендиамин, а также ионы занимают по два координационных места и являются *бидентатными*. Лиганды с большей емкостью – 3, 4, 6 – называют *полидентатными*. Они способны осуществлять одновременно несколько связей с комплексообразователем. Одним из наиболее важных полидентатных лигандов (шестидентатным) является анион этилендиаминтетраацетат – ЭДТА.

Заряд комплекса должен быть численно равен суммарному заряду внешней сферы и противоположным ему по знаку. Во внешней сфере $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ находятся три положительно заряженных иона калия. Следовательно, сам комплексный ион имеет три отрицательных заряда. Степень

окисления комплексообразователя равна и противоположна по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных ионов.

Отсюда в $K_3[Fe(CN)_6]$ степень окисления железа равна +3. Однако комплексы $[Ca(NH_3)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Xe(H_2O)_6]$ и другие нейтральны. Они не имеют внешней сферы, а их внутренняя сфера состоит из нейтральных молекул-лигандов и комплексообразователя в степени 0.

Номенклатура комплексных соединений. Многие комплексные соединения до сих пор сохранили свои исторические названия, связанные с их цветом или именем ученого, их синтезировавшего. В настоящее время принципы наименования комплексных соединений утверждены комиссией по номенклатуре IUPAC. Ниже приведены основные правила, заимствованные из материалов этой комиссии, с учетом особенностей номенклатуры соединений, принятой в русском языке.

Порядок перечисления ионов. Первым называется анион, затем катион:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диамминсеребра (+1),

$K_2[CuCl_3]$ – трихлорокупрат (+1) калия.

При этом в названии аниона употребляется корень латинского наименования комплексообразователя, а в названии катиона – его русское наименование в родительном падеже: $K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (+3) калия.

Порядок перечисления лигандов. Лиганды в комплексе перечисляются в следующем порядке: а) анионные; б) нейтральные; в) катионные – без разделения друг от друга дефисом. Анионы перечисляются в порядке: H^- , O^{2-} , OH^- , простые анионы, полиатомные анионы и, наконец, органические анионы – в алфавитном порядке:

$[PtEn(NH_3)_2(NO_2)Cl]SO_4$ – сульфат хлорнитродиамиэтиленплатины (+4).

Окончания координационных групп. Нейтральные группы называются так же, как молекулы. Исключениями являются аква (H_2O) и амин (NH_3). К отрицательно заряженным ионам прибавляют соединительную гласную «о»:

$[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$.

гексацианоферрат (+3) гексаамминкобальта (+3)

Приставки, указывающие число лигандов. Ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д. используются перед простыми лигандами, например дихлоро-, триоксалато-, тетраоксо-, гексагидроксо- – $K_4[SnF_8]$ (октафторостаннат (+4) калия).

Классификация комплексных соединений. Применяющиеся системы классификации комплексных соединений основываются на различных принципах.

По принадлежности к *определенному классу* соединений различают:

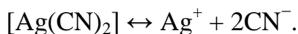
- комплексные кислоты – $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}]$;
- комплексные основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{En})_3](\text{OH})_3$;
- комплексные соли – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы. Более сложными являются биокомплексы, состоящие из комплексных катионов и анионов, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Устойчивость комплексных соединений. При растворении в воде комплексные соединения обычно распадаются так, что внутренняя сфера ведет себя как единое целое:



Наряду с этим процессом, хоть и в незначительной степени, происходит диссоциация внутренней сферы комплекса:



Применив к последнему равновесию выражение для константы ионизации, получим соотношение, называемое *константой нестойкости комплекса*:

$$K_{\text{нест.}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{C_{\text{Ag}^+} C_{\text{CN}^-}^2}{C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = 10^{-22}.$$

Константа нестойкости есть мера прочности комплекса. Вместо константы нестойкости иногда пользуются обратной величиной, называемой *константой устойчивости*: $K_{\text{уст.}} = 1/K_{\text{нест.}}$.

У ряда соединений, которые рассматриваются как комплексные, константы нестойкости настолько велики, что концентрации составляющих частиц оказываются больше концентрации комплексного иона. К таким соединениям относятся двойные соли, которые в твердом состоянии имеют координационную структуру, а в растворе в значительной мере распадаются на составные ионы, например:



В умеренно разбавленных растворах этой соли существуют как комплексные, так и простые ионы. Дальнейшее разбавление приводит к полному распаду комплексных ионов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Известны соли, которые занимают промежуточное положение между типичными двойными и типичными комплексными солями, например KРbI_3 . Эта соль в концентрированном водном растворе существует в виде

простого иона K^+ и комплексного иона $[PbI_3]^-$. При разбавлении соли комплексный ион распадается на I^- и PbI_2 , который выпадает в осадок.

Изомерия комплексных соединений. В химии комплексных соединений изомерия очень распространена.

Сольватная (в частности, гидратная) изомерия обнаруживается в отдельных изомерах, когда распределение молекул воды между внутренней и внешней сферами оказывается неодинаковым. Например, для хлорида гексааквахрома (+3) известны три изомера:



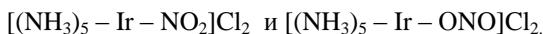
Состав всех изомеров одинаковый. Но в первом случае все шесть молекул воды находятся во внутренней сфере, во втором – пять, а в третьем – только четыре. Так как структура всех комплексов различна, различны и свойства.

Ионизационная изомерия связана с различной легкостью диссоциации ионов из внутренней и внешней сферы комплекса. Примерами ионизационных изомеров могут служить $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ и $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$.

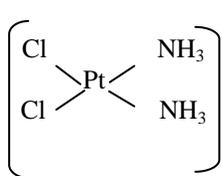
Первая соль дает желтый осадок $AgBr$ с раствором $AgNO_3$. Вторая реагирует с раствором нитрата серебра с образованием белого творожистого осадка $AgCl$.

Координационная изомерия встречается только у биоконплексных соединений, например $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ и $[Fe(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

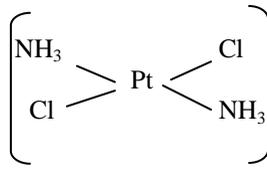
Изомерия связи возникает тогда, когда монодентатные лиганды могут координироваться через два разных атома. Например, ион NO_2^- может присоединяться к центральному атому через азот или через кислород. Это обуславливает существование у иридия, кобальта и некоторых других металлов двух изомеров:



Пространственная (геометрическая) изомерия обусловлена тем, что одинаковые лиганды располагаются вокруг комплексообразователя либо рядом (*цис*-положение), либо напротив (*транс*-положение). Этот тип изомерии часто называется *цис-транс*-изомерией. Примером может служить дихлордидамминплатина:



цис-изомер



транс-изомер

Цис- и *транс*-изомеры отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами.

Природа химической связи в комплексных соединениях. По простой электростатической модели (Коссель и Магнус, 1916–1922) взаимодействие между комплексообразователем и ионными (или полярными) лигандами подчиняется закону Кулона. При этом предполагается, что образующие комплекс частицы представляют собой недеформируемые шары с определенным зарядом и радиусом. Устойчивый комплекс получается, когда силы притяжения к ядру комплекса уравнивают силы отталкивания между лигандами. Согласно закону Кулона, прочность комплекса увеличивается с ростом заряда и уменьшением радиусов комплексообразователя и лигандов. Например, для галогенидных комплексов алюминия $[AlF_4]^-$ устойчивость выбывает в направлении от фторокомплекса к иодокомплексу, так как в этом ряду закономерно увеличивается размер лигандов. Устойчивость комплекса с одними и теми же лигандами в более высокой степени окисления комплексообразователя всегда выше, например:

$$K_{[Cu^+(NH_3)_2]^+} = 10^{-11} \text{ и } K_{[Cu^{+2}(NH_3)_4]^{2+}} = 10^{-13}$$

Так как силы отталкивания между ионами больше, чем между нейтральными лигандами, координационное число в комплексе с ионными лигандами меньше, чем в комплексе с дипольными молекулами. С ионными лигандами Co^{2+} дает комплексы с числом 4, тогда как с дипольными молекулами координационное число возрастает до 6: $[Co(C_2O_4)_2]^{2-}$ и $[Co(CNS)_4]^{2-}$, но $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$.

Электростатическая теория очень наглядна, и потому для качественных выводов ею широко пользуются и теперь. Однако она не в состоянии объяснить целый ряд фактов: 1) почему существуют комплексы с неполярными лигандами и комплексообразователем в нулевой степени окисления, например $[Fe(CO)_5]$, $[Ca(NH_3)_6]^{2+}$ и др.; 2) чем обусловлены магнитные и оптические свойства соединений.

Метод валентных связей. Очень наглядным способом описания комплексных соединений является МВС, предложенный и разработанный Полингом в 30-х годах. В основе метода лежат следующие положения:

1 Связь между комплексообразователем и лигандами донорно-акцепторная. Лиганды представляют электронные пары, а ядро комплекса – свободные орбитали. Мерой прочности связи служит степень перекрывания орбиталей.

2 Орбитали центрального атома, участвующие в образовании связей, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лигандов. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя определяет геометрию комплекса.

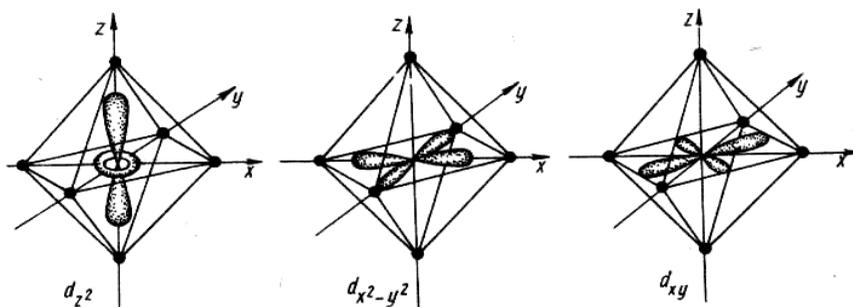
3 Дополнительное упрочнение комплекса обусловлено тем, что наряду с σ -связями могут возникать π -связи. Это происходит, если занятая электро-

нами орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганды. Перераспределение электронной плотности в результате σ - и π -связывания происходит в противоположных направлениях: при возникновении σ -связи идет перенос на комплексообразователь, при π -связывании – от него к лигандам.

4 Магнитные свойства, проявляемые комплексом, объясняются исходя из заселенности орбиталей. При наличии неспаренных электронов комплекс парамагнитен. Спаренность электронов обуславливает диамагнетизм комплексного соединения.

Недостатки МВС: 1) пригоден для описания только ограниченного круга веществ; комплексные соединения с многоцентровыми связями МВС совсем не рассматривает; 2) не объясняет и не предсказывает оптические свойства комплексных соединений, так как не учитывает возбужденного состояния.

Теория кристаллического поля (ТКП) является дальнейшим развитием на квантово-механической основе электростатической теории Косселя и Магнуса. Согласно ТКП, связь между ядром комплекса и лигандами ионная или ион-дипольная. При этом комплексообразователь рассматривается с детальным учетом его электронной структуры, а лиганды – как бесструктурные заряженные точки, создающие электростатическое поле. Основное внимание ТКП уделяет рассмотрению тех изменений, которые происходят в комплексообразователе под влиянием поля лигандов. Вырождение орбиталей, характерное для изолированного атома или иона металла, в несферическом поле лигандов частично снимается. Причина снятия вырождения – различие в форме d -орбиталей и их ориентации в пространстве. Ниже показано расположение d -орбиталей комплексообразователя для октаэдрического комплекса.



4.14 Свойства веществ в различных состояниях

Каждое вещество может в зависимости от температуры и других условий находиться в различных состояниях: кристаллическом, жидком и газо-

вом (газы при очень высоких температурах переходят в состояние, получившее название *плазменного*). Однако переход вещества в плазменное состояние связан с более глубокими превращениями частиц вещества, чем при обычных агрегатных переходах. Температуры перехода из одного состояния в другое для каждого вещества при определенных условиях постоянны. По значению температуры перехода можно даже распознавать вещества и устанавливать степень их чистоты. В отличие от индивидуальных веществ, неоднородные материалы, состоящие из различных веществ, не имеют определенных температур перехода из одного состояния в другое, поскольку каждая из составных частей переходит в иное состояние при характерной для нее температуре.

Вещество в газовом состоянии заполняет пространство равномерно. Газ состоит из частиц, перемещающихся в предоставленном ему объеме с большой скоростью и прямолинейно от одного столкновения – с другой частицей или со стенками сосуда – до другого столкновения. Удары частиц газа о стенки сосуда в сумме представляют собой силу, действующую на эти стенки. Отношение этой силы к площади поверхности стенок, т. е. сила, действующая на единицу поверхности, и есть давление газа на стенки сосуда. Значительные скорости перемещения частиц и весьма большая частота их ударов приводят к тому, что, несмотря на весьма незначительные размеры частиц, давление газа на стенки сосуда велико.

Расстояние между частицами вещества в газовом состоянии значительно превышает их размеры. Отсюда вытекают два следствия. Во-первых, суммарный объем частиц газа по сравнению с емкостью занимаемого газом сосуда очень мал. Косвенным признаком этого служит хотя бы тот факт, что переход газа в жидкость обычно сопровождается более чем тысячекратным уменьшением объема. Во-вторых, силы взаимодействия между частицами газа очень незначительны. При этом кинетическая энергия (средняя) частиц, находящихся в непрерывном хаотическом движении, значительно больше их средней потенциальной энергии – силы притяжения между ними недостаточны для того, чтобы удержать их друг около друга.

Чем выше температура и ниже давление, тем более движение частиц газа независимо друг от друга. При давлении, стремящемся к нулю, становятся пренебрежимо малыми как взаимодействие между частицами, так и их собственный объем по сравнению с объемом, занимаемым газом. Такое воображаемое состояние вещества называется *идеальным газом*. Хотя идеально-газовое состояние является предельным, простота соответствующих ему законов, применимость их для описания свойств многих газов при низких давлениях и сравнительно высоких температурах делает представление об идеальном газе весьма полезным для практического применения.

Жидкое состояние вещества – это состояние, промежуточное между газовым и твердым (кристаллическим). При определенном давлении жидкое

состояние конкретного вещества термодинамически устойчиво в определенном интервале температур, который зависит от давления и от природы жидкости. Верхний температурный предел устойчивого жидкого состояния – *температура кипения*, выше которой вещество при постоянном давлении находится в газовом состоянии (в виде пара). Нижний предел устойчивого состояния существования жидкости – *температура кристаллизации*. Температуры кипения и кристаллизации, измеренные при давлении 101,3 кПа, называются *нормальными*.

Нормальные жидкости характеризуются изотропностью свойств, т. е. независимостью их от направления.

Жидкости отличаются от твердых тел, прежде всего, малыми значениями вязкости, а, следовательно, высокими значениями текучести. Другая характерная особенность жидкого состояния – близость значений кинетической и потенциальной энергий молекулы. Плотность жидкости при нагревании обычно уменьшается.

В формировании взглядов на природу жидкого состояния важное значение имеет представление о *критическом состоянии*, открытом Д. И. Менделеевым в 1860 г. Критическим называется состояние, при котором жидкость и ее насыщенный пар в состоянии равновесия имеют одинаковые физические свойства и, следовательно, граница между жидкостью и ее паром исчезает. В критическом состоянии плотности, а следовательно, и удельные объемы жидкости и ее насыщенного пара становятся равными.

В последнее время в связи с все возрастающим применением высоких давлений были изучены многие свойства сжатых газов. Оказалось, что при очень высоких давлениях газы ведут себя подобно жидкостям, а именно: смешение газов сопровождается изменением температуры, газы растворяют, и притом избирательно, различные вещества в жидком или твердом состоянии, в некоторых газовых смесях наблюдается расслоение, т. е. различные газы при высоких давлениях смешиваются лишь ограниченно.

Жидкое и кристаллическое состояния вещества объединяются под одним понятием *конденсированного состояния*.

Кроме газообразного, жидкого и кристаллического состояний для некоторых веществ характерно *стеклообразное состояние*. По запасу энергии стеклообразное состояние занимает промежуточное положение между жидким и кристаллическим. Вещества переходят в стеклообразное состояние при охлаждении жидкости, если с понижением температуры очень сильно увеличивается вязкость. Вещества из стеклообразного состояния могут обратимо и неоднократно переходить в жидкое. Стекла, в отличие от кристаллов, не имеют определенной температуры плавления, а постепенно размягчаются в широком интервале температур, переходя в очень вязкую жидкость. Стеклообразное состояние характеризуется изотропностью свойств. Стекла можно характеризовать как жидкости, обладающие очень большой

вязкостью. В некоторых условиях стекла могут самопроизвольно и необратимо превращаться в кристаллы. Однако эти превращения протекают крайне замедленно. Разнообразные причины препятствуют переходу вещества из стеклообразного в устойчивое кристаллическое состояние.

Твердые тела, в отличие от жидких и газообразных, имеют определенную форму и характеризуются большим сопротивлением сдвигу. Это обусловлено их внутренним строением. Частицы твердого тела так прочно связаны друг с другом, что их средняя потенциальная энергия больше средней кинетической энергии. Поэтому их движение сильно ограничено: частицы не могут перемещаться с места на место, а лишь совершают колебания относительно некоторых положений, в которых силы взаимодействия между всеми соседними частицами как бы уравниваются друг друга.

Кристаллическими называются твердые тела, для которых характерно строго упорядоченное расположение частиц, составляющих тело, колеблющихся относительно некоторых точек равновесия.

Твердые тела, в которых нет строго упорядоченного расположения частиц, называются *аморфными*; по внутреннему строению они подобны жидкостям, но обладающим очень большой вязкостью.

Характерной особенностью кристаллов является анизотропия, или векториальность свойств, т. е. неодинаковость механических, тепловых, электрических, оптических свойств по различным направлениям. Например, если из кубического кристалла хлорида натрия вырезать два бруска – один перпендикулярно граням куба, другой по диагонали одной из граней – и испытать их на разрыв, то окажется, что для разрыва второго бруска потребуется сила вдвое большая, чем для разрыва первого бруска. Анизотропия проявляется и в других свойствах кристаллов (теплопроводность, электрическая проводимость, поляризация света и пр.). В отличие от кристаллов, аморфные тела, подобно жидкостям, изотропны, т. е. их свойства проявляются одинаково, независимо от направления, в котором они измеряются.

Другой особенностью кристаллов, отличающей их от аморфных твердых тел, является строгая определенность температуры их плавления – в процессе плавления температура не меняется. При нагревании же аморфных тел происходит их постепенное размягчение с образованием вязкой жидкости, причем отметить температуру перехода оказывается невозможным. У аморфных твердых тел обнаруживается *текучесть*, т. е. при длительном воздействии даже небольших нагрузок они меняют свою форму.

Внешняя форма кристаллов отличается наличием плоских граней, которые возникают самопроизвольно в процессе роста кристаллов. Линии пересечения двух граней называются ребрами, а точки, в которых сходятся три грани или более, – вершинами кристаллов. Определенное сочетание этих геометрических элементов и создает многообразие кристаллических форм. Несмотря на то, что форма граней может сильно изменяться, *углы между*

соответствующими гранями остаются постоянными в кристаллах данного вещества вне зависимости от условий кристаллизации. Это составляет сущность закона постоянства граничных углов.

Важнейшая особенность кристаллов состоит в том, что они являются симметричными фигурами, отдельные части которых можно полностью совместить друг с другом либо поворотом, либо зеркальным отражением. Симметрия кристаллов является характерным признаком, посредством которого можно провести классификацию кристаллических форм. В кристаллах различают следующие элементы симметрии. Плоскость симметрии – воображаемая плоскость, разделяющая кристалл на две части так, что одна из частей является зеркальным отражением другой. Ось симметрии – линия, при вращении вокруг которой кристалл несколько раз может совместиться с самим собой. Центр симметрии – точка внутри кристалла, в которой пересекаются и разделяются пополам линии, соединяющие соответственные точки на поверхности кристалла.

Определенное расположение частиц в пространстве, обуславливающее структуру данного кристалла, называется пространственной кристаллической решеткой. Частицы в разных пространственных решетках расположены различно, но закономерность их расположения сохраняется во всех кристаллах. Наименьшая часть кристаллической решетки, отображающая форму всей кристаллической структуры данного тела, называется элементарной ячейкой.

Вершины элементарной ячейки кристалла называются узлами кристаллической решетки. В узлах решетки располагаются ионы, молекулы, атомы, из которых построен кристалл. В элементарной ячейке содержится определенное число частиц, характеризующих структуру данного кристалла (рисунок 15).

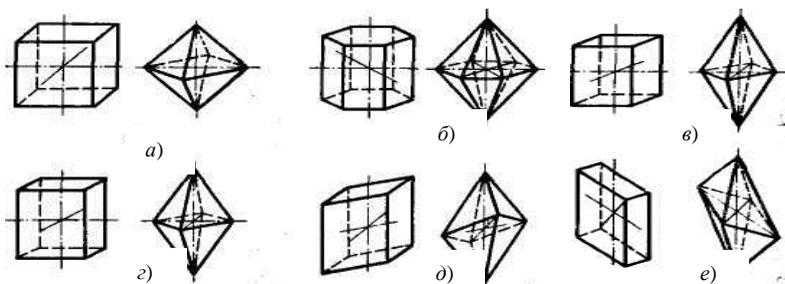


Рисунок 15 – Кристаллические системы:

a – кубическая; *б* – гексагональная; *в* – тетрагональная; *г* – ромбическая;
д – моноклинная; *е* – триклинная

Типы кристаллических решеток. Образование кристаллов из молекул или атомов сопровождается выделением энергии, которая называется энер-

гией кристаллической решетки. Последняя определяется как энергия, выделяющаяся при образовании моля кристалла из частиц, находящихся в газообразном состоянии и удаленных друг от друга на расстояние, исключаящее их взаимодействие. От величины энергии кристаллической решетки зависят механические и тепловые свойства кристаллов. Величина энергии кристаллической решетки зависит от типа связи между узловыми частицами в кристалле. Различные типы связи проявляются в зависимости от того, из каких именно частиц – ионов, молекул, атомов – построена данная кристаллическая решетка.

По характеру частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и по характеру связи между ними кристаллические решетки подразделяются на следующие типы: ионный, молекулярный, атомный и металлический.

Ионная кристаллическая решетка содержит в своих узлах ионы чередующихся зарядов противоположного знака. Связь между ионами не имеет специфической направленности и обусловлена электростатическими взаимодействиями. Каждый ион контактирует с несколькими ионами противоположного заряда, в связи с чем в ионном кристалле отдельные молекулы не могут быть выделены. Число ионов, скоординированных около данного иона, называется координационным числом; оно зависит как от соотношения значений зарядов, так и от соотношения размеров ионов, составляющих кристаллическую решетку. Например, в хорошо известной структуре хлорида натрия (см. рисунок 14) ионы натрия и хлорид-ионы закономерно чередуются вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений так, что координационное число каждого из них равно 6. Ионная кристаллическая решетка присуща различным солям. Ионным кристаллам свойственны значительная твердость, сравнительно небольшая летучесть и довольно высокие температуры плавления.

Молекулярная кристаллическая решетка содержит в своих узлах молекулы веществ ковалентной природы, т. е. состоящих из атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями. Эти узловыe молекулы связаны друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Молекулярная кристаллическая решетка присуща самым разнообразным веществам: элементарным окислителям, благородным газам, водородным, галогенным, кислородным соединениям неметаллов, всевозможным кислотам и, наконец, многочисленным органическим веществам. Молекулярным кристаллам свойственны малая механическая прочность, сравнительно большая летучесть и низкие температуры плавления.

Атомная кристаллическая решетка в своих узлах содержит атомы многовалентных элементов, которые связаны друг с другом прочными ковалентными связями. Атомной кристаллической решеткой характеризуется небольшой круг веществ – это элементарные и некоторые сложные вещества, образованные атомами углерода, кремния, германия, бора. Атомным

кристаллам свойственны очень большая твердость, малая летучесть, очень высокая температура плавления.

Известным своеобразием отличается кристаллическая решетка металлов. В узлах *металлической* решетки располагаются не нейтральные атомы, а положительно заряженные ионы, т. е. атомы, не удерживающие своих валентных электронов. В свободном пространстве между этими узловыми частицами размещаются относительно свободно перемещающиеся электроны, общая сумма зарядов которых соответствует общей сумме зарядов узловых частиц. При помощи этих незакрепленных электронов осуществляется связь в металлических кристаллах, которая называется металлической связью. Металлическая кристаллическая решетка присуща элементарным металлам, а также соединениям металлов друг с другом. Такие свойства металлических кристаллов, как летучесть, механическая прочность, температура плавления, сильно колеблются. Однако некоторые физические свойства исключительно характерны для кристаллов металлического типа.

Кристаллы, состоящие из совершенно одинаковых элементарных ячеек, называются идеальными. *Реальные кристаллы* могут несколько отличаться от кристаллов идеальных. Реальные кристаллы построены из некоторого числа блоков правильного кристаллического строения, расположенных приблизительно параллельно друг другу, но все же несколько дезориентированных. Это явление называется мозаичностью структуры кристаллов, которая ведет к возникновению дислокаций, т. е. линейных, а также поверхностных и объемных дефектов структуры, образующихся в процессе роста кристаллов или же при пластической деформации. Помимо дислокаций в реальных кристаллах образуются также участки неупорядоченности, нарушающие регулярную структуру кристалла. Наличие дефектов существенно влияет на физико-механические свойства материалов, что обуславливает необходимость проведения различных видов анализа кристаллической структуры твердых веществ.

5 ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Изучение характера протекания и динамики химического процесса следует считать одной из основных задач химии, поскольку ее успешное решение позволяет найти оптимальные пути создания новых материалов с заданными, «запрограммированными» свойствами. Это имеет первостепенное значение не только для развития и углубления основных представлений химии как науки, но и для непосредственного практического использования ее достижений.

Раздел «Энергетика химических процессов» в учебном плане по общей химии на всех факультетах технического профиля БелГУТа включает: лекции, где рассматриваются основные понятия и законы химической термо-

динамики, термодинамическая обусловленность и направленность химических реакций, химическое сродство; практические занятия, где осваивается методика расчета энергетических эффектов химических процессов на базе рассмотренных закономерностей термодинамики и термохимии; лабораторные работы, где студентами осваивается экспериментальное определение тепловых эффектов реакции; индивидуальные задания для самостоятельного выполнения, а также решение задач контрольной работы № 1.

5.1 Энергетика химических процессов

Химическая термодинамика использует законы общей термодинамики для исследования химических и физико-химических процессов. Она включает термохимию, учение о химическом равновесии, фазовых переходах и о возможности самопроизвольного протекания процессов.

Химическая система, в которой возможно протекание реакций, представляет собой частный случай термодинамической. Если между системой и окружающей средой отсутствует массо- и теплообмен, то такая система называется *изолированной*. Если отсутствует массообмен, но возможен теплообмен, то система называется *закрытой*. Если же между системой и окружающей средой возможен и массо-, и теплообмен, то система *открытая*. Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной*, однофазная система – *гомогенной*. Реакции, протекающие в гомогенной системе, развиваются во всем ее объеме и называются гомогенными. Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными.

Состояние системы определяется ее свойствами. Свойства подразделяются на *интенсивные* (температура, давление, концентрация и др.), которыми характеризуется каждая точка системы, и *экстенсивные*, зависящие от количества вещества или массы. К последним относятся, например, объем, энергия, значения которых в заданной точке системы не имеют смысла. И для интенсивных, и для экстенсивных свойств в размерности физических величин не входит время. Объясняется это тем, что термодинамика изучает равновесные процессы. Состояние системы аналитически можно представить в виде так называемого уравнения состояния, связывающего все параметры системы. Конкретный вид уравнения состояния известен лишь для ограниченного числа наиболее простых объектов. Например, уравнение Клайперона – Менделеева является уравнением состояния идеального газа. Поскольку для большинства систем уравнение состояния в явном виде неизвестно, для термодинамического описания системы пользуются так называемыми *функциями состояния*. Под последними понимают любую физическую величину, значения которой однозначно определяются термодинамическими свойствами системы. Особую роль играют функции состояния, с

помощью которых можно в явном виде выразить все термодинамические свойства системы. Такие функции состояния называются характеристиками.

Одна из основных фундаментальных функций состояния – полная энергия системы E , которая представляет собой сумму трех составляющих: кинетической энергии $E_{\text{кин}}$ движущейся системы; потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$, обусловленной воздействием на систему внешних силовых полей; и внутренней энергии системы U :

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U.$$

При термодинамическом описании предполагают, что система находится в состоянии относительного покоя ($E_{\text{кин}} = 0$) и воздействие внешних полей пренебрежимо мало ($E_{\text{пот}} = 0$). Тогда полная энергия системы определяется запасом ее внутренней энергии ($E = U$). Количественный учет всех составляющих внутренней энергии невозможен, но для термодинамического анализа систем в этом нет необходимости, так как достаточно знать лишь изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое, а не ее абсолютные значения в этих состояниях. В соответствии с законом сохранения энергии, выражающим первое начало термодинамики, общий запас внутренней энергии остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой. В ходе процессов, протекающих в изолированной системе, возможно лишь перераспределение внутренней энергии между отдельными составляющими системы:

$$Q = \Delta U + A.$$

Уравнение представляет собой математическое выражение **первого закона термодинамики** – закона сохранения энергии. Для наглядного представления физического смысла работы против внешних сил рассмотрим систему, представляющую собой газ, заключенный в цилиндр, который отделен от внешней среды перемещающимся без трения поршнем (рисунок 16).

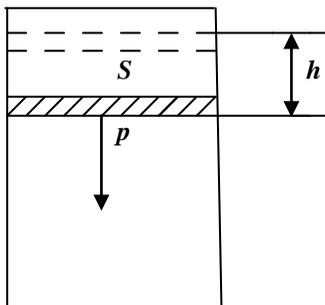


Рисунок 16 – Схема закона сохранения энергии

Если поршень закреплен неподвижно ($V = \text{const}$), то сообщенная системе теплота полностью идет на увеличение запаса внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U,$$

поскольку работа расширения при $V = \text{const}$ равна нулю. Если теперь дать возможность поршню свободно перемещаться, то газ, расширяясь, совершит работу

$$A = Fh = pSh,$$

где F – сила, действующая на поршень;

h – высота перемещения поршня;

p – давление;

S – площадь поршня.

Так как $Sh = \Delta V$ – изменение объема, то: $A = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$.

Это соответствует условию постоянства давления или изобарному условию $p = \text{const}$. Тогда:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + p(V_2 - V_1).$$

Если через U_1 и U_2 обозначить запас внутренней энергии в исходном и конечном состояниях, то $\Delta U = U_2 - U_1$. Тогда

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

или

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

Введем новую функцию:

$$U + pV = H, \tag{1}$$

которая больше величины внутренней энергии на величину работы расширения. Эта функция называется *энтальпией*. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Таким образом, при условии постоянства давления подводимая к системе теплота Q_p идет на увеличение ее теплосодержания, т. е. энтальпии системы ΔH :

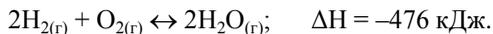
$$Q_p = H_1 - H_2 = \Delta H. \tag{2}$$

Из сравнения выражений (1) и (2) следует, что энтальпия, как функция состояния эквивалентна внутренней энергии при термодинамическом описании процессов, протекающих при постоянном давлении.

5.2 Основы термохимии

Химическое взаимодействие как правило сопровождается тепловым эффектом. При этом теплота может как выделяться, так и поглощаться. Процессы, протекающие с выделением теплоты, называется *экзотермическими*, а идущие с поглощением теплоты – *эндотермическими*. Уравнения реакций, учитывающие тепловые эффекты, называются термохимическими, например: $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 476 \text{ кДж}$.

Тепловой эффект реакции необходимо характеризовать не только абсолютной величиной, но и знаком. Исторически сложились две системы отсчета: термохимическая и термодинамическая. В первой из них знак теплового эффекта экзотермической реакции считается положительным (*экзо* – наружу); в эндотермической реакции – отрицательным тепловым эффектом, теплота поглощается системой (*эндо* – внутрь). В термодинамике принята обратная система знаков, т.е. теплота, поглощенная системой, считается положительной, а теплота, отданная системой в окружающую среду, – отрицательной. В термодинамической системе знаков тепловой эффект реакции отождествляется с изменением энтальпии системы (если процесс протекает при постоянном давлении). При записи термохимического уравнения в этой системе тепловой эффект не включается в уравнение, а записывается рядом. Так, приведенное уравнение реакции получения воды из простых веществ запишется следующим образом:



В дальнейшем будем придерживаться термодинамической системы знаков и полагать, что тепловой эффект эндотермической реакции связан с возрастанием энтальпии системы ($\Delta H > 0$), а экзотермической – с ее уменьшением ($\Delta H < 0$).

Обычно химические реакции протекают при постоянном давлении (в открытых системах). Однако иногда необходимо проводить реакции в закрытых герметизированных аппаратах, когда соблюдается условие постоянства объема. В этом случае тепловой эффект реакции связывается с изменением внутренней энергии системы. При рассмотрении энергетического баланса химических процессов в изобарных условиях тепловой эффект реакции определяется изменением энтальпии, т. е. разницей энтальпий конечного и исходного состояний. Рассмотрим обратимую реакцию:



Прямая реакция идет с уменьшением энтальпии и представляет собой экзотермический процесс (рисунок 17, а). Обратная реакция протекает с увеличением энтальпии и является эндотермическим процессом (см. рисунок 17, б). *Теплота, выделяющаяся при образовании вещества, равна теплоте, поглощаемой при разложении такого же его количества на исходные составные части.*

Это положение следует рассматривать как частный случай закона сохранения материи и энергии. Оно называется законом Лавуазье – Лапласа.

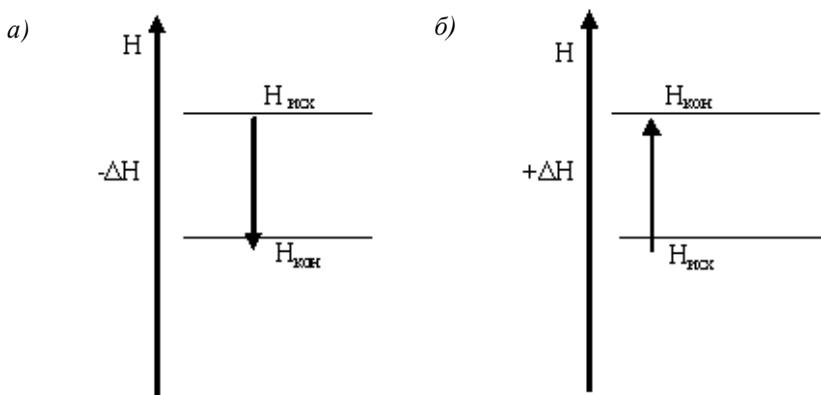
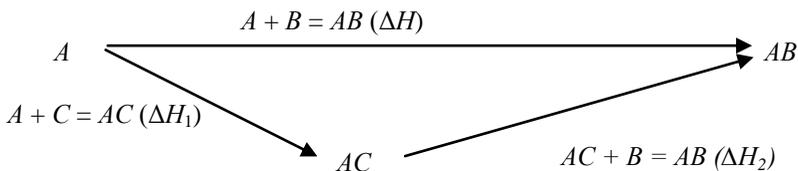


Рисунок 17 – Изменение энтальпии системы:

а – экзотермический процесс ($\Delta H < 0$); б – эндотермический процесс ($\Delta H > 0$).

Более глубокие обобщения термохимических закономерностей дает основной закон термохимии, сформулированный Г. И. Гессом (1840): *«тепловой эффект химических реакций, протекающих при постоянном давлении или при постоянном объеме, не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы».*

Закон Гесса можно проиллюстрировать схемой:



Здесь образование соединения AB представлено двумя путями: непосредственным синтезом из компонентов (ΔH) или через стадию образования промежуточного соединения AC (ΔH_1), которое, реагируя с компонентом B (ΔH_2), дает тот же конечный продукт. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект прямого синтеза AB равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточного продукта AC , т. е. $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Как следует из закона Гесса, *тепловой эффект (теплота образования) реакции образования одного моля соединения из простых веществ в стандартном состоянии при заданных T и P не зависит от способа его получения*. В термодинамике в качестве стандартных условий принимаются температура $25\text{ }^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ и давление $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$. Теплоты образования соединений в этих условиях называются стандартными теплотами образования (ΔH°_{298}) и приводятся в таблицах термодинамических величин. В качестве примера рассмотрим гидриды p -элементов V группы:

Соединение	$\text{NH}_{3(\text{r})}$	$\text{PH}_{3(\text{r})}$	$\text{AsH}_{3(\text{r})}$	$\text{SbH}_{3(\text{r})}$
ΔH°_{298} , кДж/моль	-46,15	+12,96	+66,38	+145,0

В этом ряду образование аммиака сопровождается экзотермическим эффектом ($\Delta H < 0$). Три следующих гидрида образованы в результате эндотермической реакции ($\Delta H > 0$), причем величина эндотермического эффекта увеличивается в пределах группы, сверху вниз. Таким образом, газообразный аммиак является устойчивым соединением, в то время как PH_3 и AsH_3 неустойчивы (нестабильны), а SbH_3 разлагается в момент получения, и теплота его образования может быть вычислена лишь косвенным путем.

Рассмотрим еще один пример применения закона Гесса для расчета энергии кристаллической решетки. Энергия кристаллической решетки – это энергия, которую надо затратить для разрушения кристалла по гетеролитическому механизму. Образование 1 моля кристаллического хлорида натрия может быть представлено двумя путями:

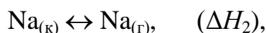
I Непосредственный синтез из элементов:



$\Delta H_1^0 = -411,7\text{ кДж/моль}$ – стандартная теплота образования NaCl .

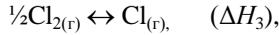
II Гипотетический многостадийный процесс, приводящий к образованию кристалла из газообразных ионов:

а) атомизация натрия:



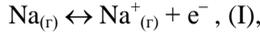
$\Delta H_2^0 = 107,8\text{ кДж/моль}$ – стандартная теплота возгонки металлического натрия;

б) атомизация хлора:



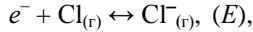
$\Delta H_3^0 = 120,8$ кДж/моль – стандартная теплота атомизации газообразного хлора;

в) ионизация газообразного натрия:



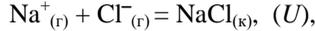
$I = 501,6$ кДж/моль – энергия ионизации газообразного натрия;

г) ионизация газообразного хлора:



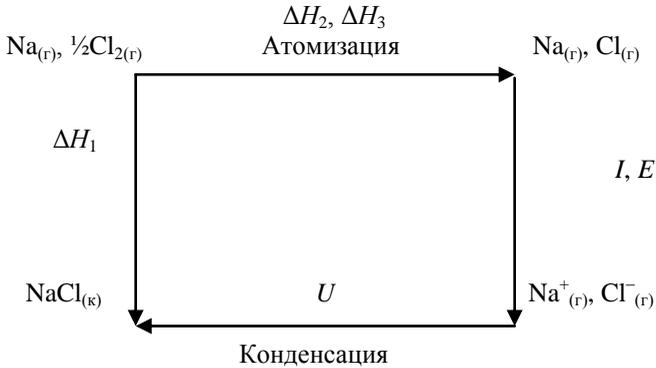
$E = -369,8$ кДж/моль – энергия сродства к электрону для хлора;

д) взаимодействие ионов в газе с одновременной конденсацией:



U – искомая энергия кристаллической решетки.

Схематически этот круговой процесс можно представить следующим образом (цикл Борна – Габера):



На основании закона Гесса можно записать:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + I + E + U,$$

$$-411,7 = 107,8 + 120,8 + 501,6 - 369,5 + U.$$

Отсюда $U = -772,4$ кДж/моль. Большая отрицательная величина энергии кристаллической решетки хлорида натрия указывает на экзотермичность процесса образования и значительную стабильность кристаллического NaCl.

5.3 Направление химических процессов

Закон сохранения энергии и следствия из него позволяют представить энергетический баланс реакций, однако они не указывают, в каком направлении должен самопроизвольно (без действия внешних сил) протекать процесс. Функции состояния ΔH и ΔU также не дают возможности судить о

направлении процесса. Они лишь указывают, что энергия изолированной системы постоянна.

Одной из наиболее известных попыток воспользоваться первым законом термодинамики для оценки направленности процессов является так называемый принцип Бергто (1867 г.), согласно которому *химические реакции самопроизвольно протекают в сторону выделения теплоты* (по современной терминологии – в сторону уменьшения энтальпии, $\Delta H < 0$).

Для рассуждения о направленности процесса необходимо ввести новую функцию состояния. Физический смысл этой новой функции можно представить на примере плавления индивидуального кристаллического вещества. Плавление происходит при постоянной температуре и сопровождается поглощением так называемой скрытой теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ (энтальпия плавления). Поглощение теплоты должно было бы способствовать увеличению внутренней энергии системы, что выразилось бы в увеличении ее температуры плавления. Однако этого не наблюдается. Следовательно, в процессе плавления действует другой фактор, способствующий сохранению постоянной температуры. Аналитически это положение можно представить в виде:

$$\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}},$$

где $\Delta S_{\text{пл}}$ – величина, характеризующая какой-то процесс в системе, на который расходуется поглощаемая системой теплота (Дж/(моль·К)).

Так как энтальпия плавления является функцией состояния, то и величина $\Delta S_{\text{пл}}$ должна быть функцией состояния.

При плавлении кристалла происходят разрушение упорядоченной кристаллической структуры и образование расплава, который характеризуется неупорядоченным расположением частиц, т. е. наблюдается увеличение беспорядка в системе. Таким же образом происходит увеличение беспорядка при процессах возгонки, испарения, диссоциации и т. д. Критерием направленности процесса может служить степень неупорядоченности системы. Мемой неупорядоченности является функция S , которую называют *энтропией*.

В соответствии с физическим свойством функции S можно дать следующее определение: *в изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии*. Таким образом, если в результате процесса $\Delta S > 0$, то процесс термодинамически возможен, если же $\Delta S < 0$, то его самопроизвольное протекание в изолированной системе исключается. Приведенная формулировка составляет смысл **второго закона термодинамики** для изолированных систем.

Стандартные значения S_{298}^0 в Дж/моль·К приведены в справочных таблицах.

В неизолированных системах возможны процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии (например, кристаллизация расплава, конденсация пара и т. п., протекающие в условиях отвода теплоты в окружающую среду). Целесообразно ввести такую новую функцию состояния, которая учитывала бы совместное влияние энтальпийного и энтропийного факторов. Такая функция представляет собой разность:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Функция G называется *свободной энергией Гиббса* и при независимых переменных T и P является характеристической функцией. Она является мерой устойчивости системы при постоянных давлении и температуре, поэтому ее также называют *изобарно-изотермическим потенциалом*. При условии постоянства объема и температуры состояние системы может быть описано аналогичной характеристической функцией, которая называется *свободной энергией Гельмгольца*, или *изохорно-изотермическим потенциалом*:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Соотношение между ΔG и ΔF такое же, как между ΔH и ΔU , т. е. они различаются на величину работы расширения:

$$\Delta G - \Delta F = p\Delta V.$$

Судить о возможности самопроизвольного протекания процесса можно по знаку изменения функции свободной энергии: если $\Delta G < 0$, т.е. в процессе взаимодействия происходит уменьшение свободной энергии, то процесс термодинамически возможен. Если $\Delta G > 0$, то протекание процесса невозможно. Таким образом, *все процессы могут самопроизвольно протекать в сторону уменьшения свободной энергии*. Эта формулировка справедлива как для изолированных, так и для открытых систем. Самопроизвольное осуществление реакции ($\Delta G < 0$) возможно при следующих условиях:

1) $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс) и в то же время $\Delta H > T\Delta S$, т. е. при экзотермических процессах знаки ΔH и ΔG в выражении совпадают, что означает возможность протекания реакции независимо от знака ΔS ;

2) $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс) и $\Delta H > T\Delta S$, тогда возрастание энтальпии компенсируется значительно большим ростом энтропийного члена, что осуществимо при высоких температурах или при реакциях с участием газовой фазы, когда наблюдаются значительные изменения энтропии. Этим и объясняется возможность протекания эндотермических реакций, что не согласуется с принципом Берглю. Судить о направлении процесса по знаку изменения энтальпии в соответствии с этим принципом можно лишь:

а) при низких температурах (при $T \rightarrow 0$, $T\Delta S \rightarrow 0$ и $T\Delta S \ll \Delta H$, $\Delta G \approx \Delta H$), когда знаки изменения свободной энергии и энтальпии совпадают;

б) в конденсированных системах, в которых в процессе взаимодействия энтропия изменяется незначительно (беспорядок не может существенно возрасти, если, например, одно кристаллическое вещество превращается в другое кристаллическое вещество). Поэтому при низких температурах и в конденсированных системах возможно протекание лишь экзотермических реакций ($\Delta G < 0$, когда $\Delta H < 0$).

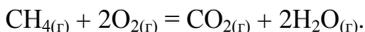
Самопроизвольное протекание процесса невозможно, если $\Delta H > 0$ и $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Тогда $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Положительное значение ΔG определяет принципиальную невозможность самопроизвольного осуществления процесса, поскольку это противоречило бы первому и второму началам термодинамики. В то же время отрицательный знак ΔG свидетельствует лишь о принципиальной возможности протекания данного процесса. Будет ли наблюдаться процесс в действительности, зависит от конкретных условий и кинетических факторов. **Стандартные значения** ΔG_{298}^0 в кДж/моль приведены в справочных таблицах.

Термохимические расчеты. Все термохимические расчеты основаны на законе Гесса, сущность которого изложена ранее. Из этого закона вытекает ряд следствий, которые позволяют рассчитывать энергетические эффекты реакций, не прибегая к их экспериментальному измерению.

Так, *энергетический эффект реакции равен разности между суммой энергетических эффектов образования конечных продуктов реакции и суммой энергетических эффектов образования исходных веществ (с учетом коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции).*

Таким образом, можно рассчитывать теплоту, энтальпию, энтропию, энергию Гиббса химических реакций. При этом следует иметь в виду, что теплоту, энтальпию и энергию Гиббса образования элементарных (простых) веществ следует считать равными нулю (в отличие от энтропии образования).

Во всех термодинамических расчетах необходимо учитывать агрегатное состояние веществ. В термодинамических уравнениях химических реакций они обычно указаны:

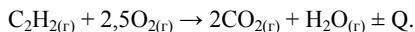


Газообразное состояние обозначено буквой «г», жидкое – «ж», твердое – «т» или «к» (кристаллическое).

Поскольку справочные данные энергетических эффектов образования относятся к одному молу вещества (в стандартных условиях), то в расчетах по Гессу необходимо умножать их на коэффициенты, стоящие перед формулами соответствующих веществ в уравнении химической реакции.

Пример. Вычислить тепловой эффект реакции горения ацетилена и энтальпию образования C_2H_2 .

Решение. Составим термохимическое уравнение:



Учитываем, что Q (теплота) = $-\Delta H$ (энтальпия).

Для определения ΔH реакции необходимо воспользоваться следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \Delta H_{298}^0 (\text{кон. прод.}) - \sum \Delta H_{298}^0 (\text{исх. в-в}).$$

По таблицам справочника находим значения ΔH_{298}^0 для всех компонентов реакции (ΔH^0 образования 1 моль простых веществ принимается равным нулю).

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -393,62 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -241,88 \text{ кДж/моль};$$

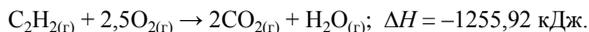
$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 226,80 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = 2\Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0$$

Подставив в уравнение значения ΔH^0 , определенные по таблицам с учетом коэффициентов, получим:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = 2(-393,62) + (-241,88) - 226,80 = -1255,92 \text{ кДж/моль}.$$

Термохимическое уравнение примет вид:



Для определения $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0$, запишем:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 2 \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{р-ции}}.$$

Подставив значения, получим:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 2(-393,62) - 241,88 + 1255,92 = 226,8 \text{ кДж/моль}.$$

5.4 Скорость химической реакции

Химические реакции протекают с различными скоростями, при этом некоторые из них полностью заканчиваются за малые доли секунды, другие – за минуты, часы, дни. Известны реакции, требующие для своего протекания несколько лет, десятилетий и еще более длительных отрезков времени. Кроме того, одна и та же реакция может в одних условиях, например при

повышенных температурах, протекать быстро, а в других, например при охлаждении, – медленно; при этом различие в скорости одной и той же реакции может быть очень большим.

Знание скоростей химических реакций имеет очень большое научное и практическое значение. Например, в химической промышленности при производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество получаемого продукта.

При рассмотрении вопроса о скорости реакции необходимо различать гомогенные реакции, протекающие в гомогенной системе и *гетерогенные* реакции, протекающие в гетерогенной системе.

Различают *гомогенные* и *гетерогенные* системы. Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы, гетерогенной – система, состоящая из нескольких фаз. **Фазой** называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

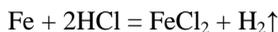
Примером гомогенной системы может служить любая газовая смесь (все газы при не очень высоких давлениях неограниченно растворяются друг в друге), например, смесь азота с кислородом. Другим примером гомогенной системы может служить раствор нескольких веществ в одном растворителе, например, раствор хлорида натрия, сульфата магния, азота и кислорода в воде. В каждом из этих двух случаев система состоит только из одной фазы: из газовой фазы в первом примере и из водного раствора во втором.

В качестве примеров гетерогенных систем можно привести следующие: вода со льдом, насыщенный раствор с осадком, уголь и сера в атмосфере воздуха. В последнем случае система состоит из трех фаз: двух твердых и одной газовой.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме данной системы. Например, при сливании (и перемешивании) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия помутнение, вызываемое появлением серы, наблюдается во всем объеме раствора:



Если реакция протекает между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти только на поверхности раздела фаз, образующих систему. Например, растворение металла в кислоте



может протекать только на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества. В связи с этим

скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

Скоростью гомогенной реакции называется изменение концентрации вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени.

Скоростью гетерогенной реакции называется изменение концентрации вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единице площади поверхности фазы.

Оба эти определения можно записать в математической форме:

$$v_{\text{гомог}} = \Delta C / \Delta t,$$
$$v_{\text{гетерог}} = \Delta C / (S \Delta t).$$

При практическом использовании химических реакций важно знать, с какой скоростью будет протекать данная реакция в тех или иных условиях и как нужно изменить эти условия для того, чтобы реакция протекала с необходимой скоростью. Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется *химической кинетикой*.

К важнейшим факторам, влияющим на скорость реакции, относятся следующие: природа реагирующих веществ, их концентрации, температура, присутствие в системе катализаторов. Скорость некоторых гетерогенных реакций зависит также от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, на которой происходит реакция.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ. Необходимым условием того, чтобы между частицами (молекулами, ионами) исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их столкновение друг с другом (соударение). Точнее говоря, частицы должны сблизиться друг с другом настолько, чтобы атомы одной из них испытывали бы действие электрических полей, создаваемых атомами другой. Только при этом станут возможны те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ – продуктов реакции. Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагирующих веществ.

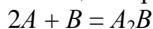
Число соударений, в свою очередь, тем больше, чем выше концентрация каждого из исходных веществ или, что то же самое, чем больше произведение концентраций реагирующих веществ. Так, скорость реакции: $A + B = C$ пропорциональна произведению концентрации вещества A на концентрацию вещества B . Обозначая концентрации веществ A и B соответственно через $[A]$ и $[B]$ или C_A и C_B , можно написать:

$$v = k C_A C_B \text{ или } v = k [A][B],$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости* данной реакции.

Полученное соотношение выражает **закон действия масс** для химической реакции, протекающей при столкновении двух частиц: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Этот закон открыт опытным путем К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия) в 1867 г.

Гораздо реже реакция осуществляется в результате одновременного столкновения трех реагирующих частиц. Например, реакция типа:



может протекать путем тройного столкновения: $A + A + B \rightarrow A_2B$.

Тогда в соответствии с законом действия масс можно записать:

$$v = kC_A C_A C_B, \text{ т. е. } v = kC_A^2 C_B.$$

Как видно, в этом случае концентрация каждого из реагирующих веществ входит в выражение скорости реакции в степени, равной соответствующему коэффициенту в уравнении реакции.

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Величина константы скорости k зависит от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но не зависит от концентраций веществ.

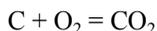
В качестве примера приложения закона действия масс можно привести уравнение зависимости скорости реакции окисления оксида азота (II)



от концентраций NO и O₂:

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}.$$

В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, для реакции горения угля



закон действия масс запишется так:

$$v = k \cdot \text{const} C_{\text{O}_2} = k' C_{\text{O}_2}$$

где $k = k' \cdot \text{const}$.

Зависимость скорости реакции от температуры и природы веществ.

Молекулярно-кинетическая теория газов и жидкостей дает возможность подсчитать число соударений между молекулами тех или иных веществ при определенных условиях. Если воспользоваться результатами таких подсчетов, то окажется, что число столкновений между молекулами веществ при обычных условиях столь велико, что все реакции должны протекать практически мгновенно. Однако в действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к образованию продукта реакции. Для того чтобы произошла реакция, т. е. чтобы образовались новые молекулы, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение будет неэффективным – не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна для ослабления или разрыва связей, то столкновение может привести к перестройке атомов и к образованию молекулы нового вещества.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется *энергией активации* данной реакции. Энергию активации выражают в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, называются *активными молекулами*.

С ростом температуры число активных молекул возрастает. Отсюда следует, что и скорость химической реакции должна увеличиваться с повышением температуры. Действительно, при возрастании температуры химические реакции протекают быстрее.

Возрастание скорости реакции с ростом температуры принято характеризовать *температурным коэффициентом скорости реакции* (γ – коэффициент Вант-Гоффа) – числом, показывающим, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры системы на каждые 10 градусов. Температурный коэффициент различных реакций различен. При обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4. Это, на первый взгляд, небольшое значение температурного коэффициента обуславливает, однако, большое возрастание скорости реакции при значительном повышении температуры. Например, если температурный коэффициент равен 2,9, то при возрастании температуры на 100 градусов скорость реакции увеличивается в $2,9^{10}$, т. е. приблизительно в 50 000 раз

$$v_2 = v_1 \cdot 10^{\frac{\Delta t}{10}} .$$

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Для некоторых реакций энергия активации мала, для других, наоборот, велика.

Если энергия активации очень мала (меньше 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к реакции, протекающей с высокой скоростью. Примером могут служить ионные реакции в растворах, сводящиеся обычно к взаимодействию разноименно заряженных ионов; опыт показывает, что они протекают практически мгновенно.

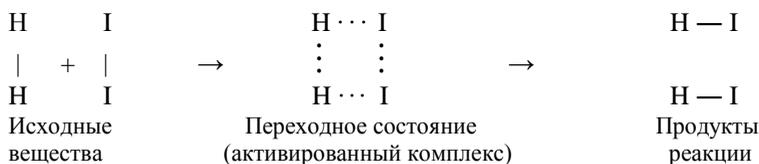
Напротив, если энергия активации реакции очень велика (больше 120 кДж/моль), то это означает, что лишь очень малая часть столкновений взаимодействующих частиц приводит к ее протеканию. Скорость подобной реакции очень мала. Примером является реакция синтеза аммиака: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.

Эта реакция при обычных температурах протекает столь медленно, что заметить протекание практически невозможно.

Наконец, если энергия активации реакции не очень мала и не очень велика (40–120 кДж/моль), то такая реакция будет протекать не очень быстро и не очень медленно. Её скорость можно измерить. Примером реакции, протекающей с измеренной скоростью, может служить приведенное выше уравнение разрушения тиосульфата натрия серной кислотой.

Реакции, требующие для своего протекания заметной энергии активации, начинаются с разрыва или с ослабления связей между атомами в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется **активированным комплексом**. Именно для его образования и необходима энергия активации. Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время. Он распадается с образованием продуктов реакции; при этом энергия выделяется.

В простейшем случае активированный комплекс представляет собой конфигурацию атомов, в которой ослаблены старые связи и образуются новые. Примером может служить схема реакции синтеза иодоводорода:



Активированный комплекс возникает в качестве промежуточного состояния в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергетически он отличается

от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных – на энергию активации обратной реакции. Разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции.

Катализ. *Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются катализаторами. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется катализом. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются каталитическими.*

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, чем без него, причем эти стадии энергетически более выгодны. Иначе говоря, в присутствии катализатора возникают другие активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для образования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Таким образом, энергия активации реакции понижается; некоторые молекулы, энергия которых была недостаточна для активных столкновений, теперь оказываются активными.

Соотношение между количеством активных молекул в присутствии и отсутствии катализатора показано на рисунке 18.

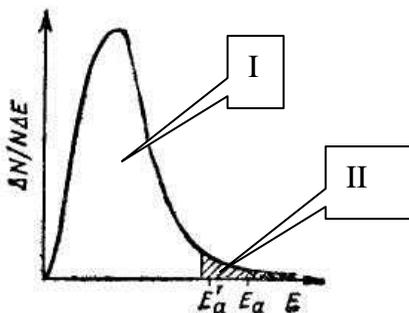


Рисунок 18 – Влияние катализатора на число активных молекул: E_a – энергия активации без катализатора; E'_a – то же в присутствии катализатора; I – доля активных молекул в присутствии катализатора, II – доля активных молекул без катализатора

Для ряда реакций промежуточные соединения изучены; как правило, они представляют достаточно активные нестойкие продукты.

Катализаторы широко применяются в химической промышленности. Под их влиянием реакции могут ускоряться в миллионы раз и более. В некоторых случаях под действием катализаторов возможно инициирование таких реакций, которые без них в данных условиях практически не протекают.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

Примером гомогенного катализа может служить каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе на воду и кислород. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , катализирующие разложение пероксида водорода,

сначала образуют с ним промежуточные соединения, которые далее распадаются с выделением кислорода.

Наиболее широкое применение в химической промышленности находит гетерогенный катализ, при котором получается большая часть продукции. При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. Для того чтобы иметь большую («развитую») поверхность, катализатор должен обладать пористой структурой или находиться в сильно раздробленном (высокодисперсном) состоянии. При практическом применении катализатор обычно помещают на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест и др.).

Как и в случае гомогенного катализа, при гетерогенном катализе реакция протекает через активные промежуточные соединения. Но здесь такие соединения представляют собой поверхностные соединения катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти промежуточные соединения, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется.

В качестве примеров гетерогенно-каталитических реакций можно указать на окисление диоксида серы в триоксид при контактном методе производства серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака при производстве азотной кислоты.

Очень большую роль играет катализ в биологических системах. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями. Катализаторы, называемые в этом случае *ферментами*, представляют собой простые или сложные белки. Так, слюна содержит фермент птиалин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся в желудке, пепсин – катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30 000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции.

Ценные реакции. До сих пор мы рассматривали химические реакции, протекающие сравнительно просто. В таких реакциях каждый элементарный акт взаимодействия – каждое столкновение между активными молекулами реагирующих веществ – протекает независимо от результатов предше-

ствующих элементарных актов. Образование макроскопических количеств продукта реакции является результатом большого количества независимых друг от друга актов.

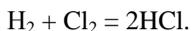
Существует, однако, обширная группа реакций, протекающих более сложно. В таких реакциях возможность протекания каждого элементарного акта сопряжена с успешным исходом предыдущего акта и, в свою очередь, обуславливает возможность последующего. Здесь образование макроскопических количеств продукта реакции представляет собой результат *цепи* элементарных актов взаимодействия. Такие реакции называются *цепными*.

Цепные реакции протекают с участием *активных центров* – атомов, ионов или *радикалов* (осколков молекул), обладающих неспаренными электронами и проявляющих вследствие этого очень высокую реакционную активность. Роль активных центров могут играть например, атомы Н, $\dot{\text{C}}$, $:\ddot{\text{O}}$: и группы атомов* $\cdot\ddot{\text{O}}:\text{H}$, $\text{H}:\text{C}:\text{H}$.

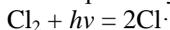
$\dot{\text{H}}$

При актах взаимодействия активных центров с молекулами исходных веществ образуются молекулы продукта реакции, а также новые активные частицы – активные центры, способные к акту взаимодействия. Таким образом, активные центры служат создателями цепей последовательных превращений веществ.

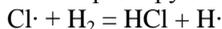
Простым примером цепной реакции может служить реакция синтеза хлороводорода:



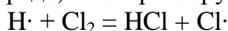
Эта реакция вызывается действием света. Поглощение кванта лучистой энергии $h\nu$ молекулой хлора приводит к ее возбуждению – к появлению в ней энергичных колебаний атомов. Если энергия колебаний превышает энергию связи между атомами, то молекула распадается. Этот процесс **фотохимической диссоциации** можно выразить уравнением:



Образующиеся атомы хлора легко реагируют с молекулами водорода:



Атом водорода, в свою очередь, легко реагирует с молекулой хлора:



Эта последовательность процессов продолжается дальше: в рассматриваемом случае число звеньев может достигать 100 000. Иначе говоря, один поглощенный квант света приводит к образованию до ста тысяч молекул HCl. Заканчивается цепь при столкновении свободного атома со стенкой сосуда, в котором происходит реакция. Цепь может закончиться также при таком соударении двух активных частиц и одной неактивной, в результате которого

* Обычно при обозначении активных частиц указывают точками только неспаренные электроны, например: $\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$

активные частицы соединяются в молекулу, а выделяющаяся энергия уносится неактивной частицей. В подобных случаях происходит *обрыв цепи*.

Таков механизм цепной *неразветвленной* реакции: при каждом элементарном взаимодействии один активный центр образует кроме молекулы продукта реакции один новый активный центр.

В *разветвленных цепных реакциях*, в ходе которых взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества приводит к образованию не одного, а двух или большего числа новых активных центров, один из них продолжает старую цепь, а другие дают начало новым; в результате цепь разветвляется, и реакция прогрессивно ускоряется.

По цепному механизму протекают такие важные химические реакции, как горение, взрывы, процессы окисления углеводов (получение спиртов, альдегидов, кетонов, органических кислот) и реакции полимеризации. Поэтому теория цепных реакций служит научной основой ряда важных отраслей техники и химической технологии.

5.5 Химическое равновесие

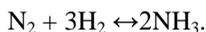
Все химические реакции можно разделить на *необратимые* и *обратимые*. Необратимые реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Рассмотрим два примера. Взаимодействие между цинком и концентрированной азотной кислотой протекает согласно уравнению:



При достаточном количестве азотной кислоты реакция закончится только тогда, когда весь цинк растворится. Кроме того, если попытаться провести эту реакцию в обратном направлении (пропускать оксид азота через раствор нитрата цинка), то металлического цинка и азотной кислоты не получится – данная реакция не может протекать в обратном направлении. Таким образом, взаимодействие цинка с азотной кислотой – необратимая реакция.

Синтез аммиака протекает согласно уравнению:



Если смешать один моль азота с тремя молями водорода, осуществить в системе условия, благоприятствующие протеканию реакции, и по истечении

достаточного времени провести анализ газовой смеси, то результаты анализа покажут, что в системе будет присутствовать не только продукт реакции (аммиак), но и исходные вещества (азот и водород). Если теперь в те же условия в качестве исходного вещества поместить не азото-водородную смесь, а аммиак, то можно будет обнаружить, что часть аммиака разложится на азот и водород, причем конечное соотношение между количествами всех трех веществ будет такое же, как в том случае, когда исходили из смеси азота с водородом. Таким образом, синтез аммиака – обратимая реакция.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства можно ставить стрелки; они символизируют протекание реакции как в прямом, так и обратном направлениях.

На рисунке 19 показано изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешении исходных веществ, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной реакции равна нулю.

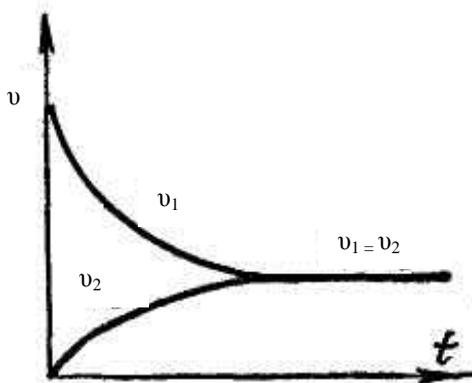


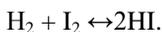
Рисунок 19 – Изменение скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций с течением времени (t)

По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. *Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие.* Так, в последнем примере устанавливается равновесие между азотом, водородом и аммиаком.

Химическое равновесие называют динамическим (подвижным). Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реак-

ции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не заметно.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая константой химического равновесия. Рассмотрим ее на примере реакции синтеза йодоводорода:



Согласно закону действия масс, скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций выражаются уравнениями:

$$v_1 = k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}; v_2 = k_2 \cdot C_{\text{HI}}^2.$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны друг другу, откуда:

$$k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} = k_2 \cdot C_{\text{HI}}^2$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}}$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций тоже представляет собой константу. Она называется *константой равновесия* данной реакции (K):

$$k_1 / k_2 = K,$$

следовательно

$$K = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}.$$

Таким образом, при постоянной температуре константа равновесия обратимой реакции представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель), которое устанавливается при равновесии.

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Изменение концентрации любого из этих веществ влечет изменение концентраций всех остальных веществ; в итоге устанавливаются новые концентрации, но соотношение между ними отвечает константе равновесия.

Численное значение константы равновесия в первом приближении характеризует выход* данной реакции. Например, при $K > 1$ выход реакции велик, т. е. при равновесии концентрации продуктов реакции много больше концентраций исходных веществ, а это и означает, что выход реакции велик. При $K < 1$ (по аналогичной причине) выход реакции мал.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия, так же как и в выражение закона действия масс, входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например, для реакции



константа равновесия имеет вид:

$$K = C_{\text{CO}}^2 / C_{\text{CO}_2}$$

Величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. От присутствия катализаторов она не зависит. Как уже сказано, константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакции. Поскольку катализатор изменяет энергию активации и прямой, и обратной реакций на одну и ту же величину, то на отношение констант их скорости он не оказывает влияния. Поэтому катализатор не влияет на величину константы равновесия и, следовательно, не может ни увеличить, ни снизить выход реакции. Он может лишь ускорить или замедлить наступление равновесия.

Смещение химического равновесия. Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в нем до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными.

Если же условия изменятся, то система выйдет из равновесия – скорости прямого и обратного процессов изменятся неодинаково – будет протекать реакция. Наибольшее значение имеют случаи нарушения равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии давления или температуры.

Рассмотрим каждый из этих случаев.

Пусть водород, йодоводород и пары йода находятся в равновесии друг с другом при определенных значениях температуры и давления. Введем в систему дополнительно некоторое количество водорода. Согласно закону действия масс, увеличение концентрации водорода повлечет за собой увеличение скорости прямой реакции – реакции синтеза HI, тогда как скорость обратной реакции не изменится. В прямом направлении реакция будет теперь протекать быстрее, чем в обратном. В результате этого концентрации водорода и паров йода будут уменьшаться, что повлечет за собой замедление прямой реакции, а концентрация HI будет возрастать, что вызовет ускорение обратной реакции. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакций вновь сравняются – установится новое равновесие.

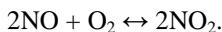
Но при этом концентрация HI будет теперь выше, чем она была до добавления H₂, а концентрация I₂ – ниже

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением, или сдвигом равновесия. Если при этом происходит увеличение концентраций веществ, стоящих в правой части уравнения (и,

конечно, одновременно уменьшение концентраций веществ, стоящих слева), то говорят, что равновесие смещается вправо, т. е. в направлении течения прямой реакции; при обратном изменении концентраций говорят о смещении равновесия влево – в направлении обратной реакции. В рассмотренном примере равновесие сместилось вправо. При этом то вещество (H_2), увеличение концентрации которого вызвало нарушение равновесия, вступило в реакцию – его концентрация понизилась.

Таким образом, *при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.*

Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении объема системы (путем увеличения или уменьшения давления). Рассмотрим влияние давления на реакцию между оксидом азота (II) и кислородом:



Пусть смесь газов NO , O_2 и NO_2 находится в химическом равновесии при определенных температуре и давлении. Не изменяя температуры, увеличим давление так, чтобы объем системы уменьшился в 2 раза. Тогда момент парциальных давлений и концентрации всех газов возрастут вдвое, но при этом изменится соотношение между скоростями прямой и обратной реакций – равновесие нарушится.

В самом деле, до увеличения давления концентрации газов имели равновесные значения концентрации NO , O_2 и NO , а скорости прямой и обратной реакций были одинаковы и определялись уравнениями:

$$v_1 = k_1 C_{O_2} \cdot C_{NO_2}^2; \quad v_2 = k_2 C_{NO}^2$$

В первый момент после сжатия концентрации газов увеличатся вдвое, при этом скорости прямой и обратной реакций будут определяться уравнениями:

$$v'_1 = k_1 2C_{O_2 \text{ равн}} \cdot (2C_{NO \text{ равн}})^2 = 8v_1$$

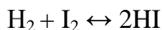
$$v'_2 = k_2 (C_{NO_2 \text{ равн}})^2 = 4v_2$$

Таким образом, в результате увеличения давления в 2 раза скорость прямой реакции возросла в 8 раз, а обратной – в 4 раза. Равновесие в системе нарушится – прямая реакция будет преобладать над обратной. После того

как скорости сравниваются, вновь установится равновесие, но количество NO_2 в системе возрастет – равновесие сместится вправо.

Нетрудно заметить, что разное изменение скоростей прямой и обратной реакций связано с тем, что в левой и в правой частях уравнения рассматриваемой реакции различно число молекул газов: одна молекула кислорода и две молекулы оксида азота (II) (всего *три* молекулы газов) превращаются в *две* молекулы газа – диоксида азота. Давление газа есть результат ударов его молекул о стенки сосуда; при прочих равных условиях давление газа тем выше, чем больше молекул заключено в данном объеме газа. Поэтому реакция, протекающая с увеличением числа молекул газов, приводит к возрастанию давления, а реакция, протекающая с уменьшением числа молекул газов, – к его понижению. Помня об этом, вывод о влиянии давления на химическое равновесие можно сформулировать так: *«при увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т. е. в сторону увеличения давления».*

В том случае, когда реакция протекает без изменения числа молекул газов, равновесие не нарушается при сжатии или при расширении системы. Например, в системе



равновесие не нарушается при изменении объема; выход HI не зависит от давления.

Равновесие подавляющего большинства химических реакций сдвигается при *изменении температуры*. Фактором, который определяет направление смещения равновесия, является при этом знак теплового эффекта реакции. Можно показать, что *при повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении – в направлении экзотермической реакции.*

Так, синтез аммиака представляет собой экзотермическую реакцию:



Поэтому при повышении температуры равновесие в системе $\text{H}_2\text{--N}_2\text{--NH}_3$ сдвигается влево (в сторону разложения аммиака), так как этот процесс идет с поглощением теплоты.

Наоборот, синтез оксида азота (II) представляет собой эндотермическую реакцию:



Поэтому при повышении температуры равновесие в системе N_2-O_2-NO сдвигается вправо – в сторону образования NO .

Закономерности, которые проявляются в рассмотренных примерах нарушения химического равновесия, представляют собой частные случаи общего принципа, определяющего влияние различных факторов на равновесные системы. Этот принцип, известный под названием *принципа Ле Шателье*, в применении к химическим равновесиям можно сформулировать так: *«если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится»*.

Действительно, при введении в систему одного из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества. При повышении давления оно смещается так, что давление в системе снижается; при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции – температура в системе падает.

Принцип Ле Шателье распространяется не только на химические, но и на различные физико-химические равновесия. Смещение равновесия при изменении условий таких процессов, как кипение, кристаллизация, растворение, происходит в соответствии с принципом Ле Шателье.

5.6 Скорость гетерогенных химических реакций

Протекание гетерогенных химических реакций может быть разнообразным. Но во всех случаях соответствующие процессы складываются из нескольких стадий. Суммарная скорость процессов зависит от скорости отдельных стадий и определяется, в первую очередь, скоростью самой медленной стадии. Различные гетерогенные химические реакции, т. е. реакции между веществами, находящимися в разных фазах, отличаются друг от друга последовательностью отдельных стадий. Так, например, горение металлов или различных топлив в кислороде осуществляется в основном в газовой фазе, и этому процессу предшествует процесс испарения горючего вещества из твердой (или жидкой) фазы; однако наряду с этим происходит и взаимодействие кислорода с горючим веществом непосредственно на поверхности раздела фаз, но, по-видимому, проникновения кислорода в толщу конденсированной фазы не происходит. Продукты горения в этих случаях остаются в газовой фазе, хотя иногда и могут подвергаться конденсации, однако без последующего проникновения в толщу горючего вещества. Наоборот, при окислении металлов процесс происходит в основном на поверхности раздела фаз, причем может иметь место и проникновение кислорода вглубь металла.

При взаимодействии веществ, находящихся в твердых и жидких фазах, если реакция осуществляется в основном в жидкой фазе, то ей предшеству-

ет процесс растворения вещества из твердой фазы. Наоборот, если процесс происходит в основном на поверхности раздела фаз (например, гашение извести), может наблюдаться проникновение вещества из жидкой фазы (например, воды) в толщу твердой фазы.

В том случае, когда реакция осуществляется в основном в газовой фазе, *ее скорость, очевидно, должна быть пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, находящихся в газовой фазе.* Однако концентрация вещества, попадающего в газовую фазу из конденсированной (твердой или жидкой) путем испарения, должна быть при данной температуре постоянной, независимо от количества конденсированной фазы.

В выражение закона действия масс для этого случая вводится только концентрация вещества, находившегося с самого начала процесса в газовой фазе; так, например, для реакции горения металла в кислороде в уравнение закона действия масс вводится только концентрация кислорода.

Концентрация паров металла в газовой фазе, от которой тоже должна зависеть скорость реакции, остается при данной температуре постоянной и поэтому может быть введена в величину константы скорости. То же относится к случаю, когда реакция между твердым телом и жидкостью осуществляется в основном в жидкой фазе. Тогда в выражение закона действия масс вводится только концентрация вещества, находившегося с самого начала процесса в жидкой фазе; концентрация же растворяющегося вещества остается при данной температуре постоянной и может быть введена в константу.

Все это справедливо для тех случаев, когда поверхность конденсированной фазы не очень развита. В случаях сильного измельчения твердой или жидкой фазой при реакциях с газами или твердой фазы при реакциях с жидкостями выражение закона действия масс должно быть изменено, а именно – в него должна быть введена характеристика площади развитой поверхности конденсированной фазы. Известны случаи весьма бурного взаимодействия пылевидных материалов с газами, например горение пылевидного топлива, которое может происходить даже со взрывом.

Зависимость скорости гетерогенных реакций от температуры подобна аналогичной зависимости для гомогенных реакций, но только по сравнению с последней более резка. Другими словами, температурный коэффициент скорости гетерогенных реакций больше, чем гомогенных. Это объясняется тем, что при повышении температуры помимо непосредственного влияния этого фактора на скорость реакции автоматически увеличивается концентрация вещества, попадающего в газовую (или жидкую) фазу путем испарения (или растворения), и которая считалась при данной температуре постоянной.

Химическое равновесие в гетерогенных системах. Как уже указано выше (подраздел 5.5), при становлении химических равновесий устанавливаются и фазовые равновесия, т. е. гетерогенные равновесия в процессах

перехода вещества из одной фазы в другую. Если между веществами, входящими в состав отдельных фаз гетерогенной системы, происходит обратимая химическая реакция, то равновесие должно устанавливаться на всех границах раздела между всеми фазами. Таким образом, в гетерогенных системах химические и фазовые равновесия совмещены.

В качестве примера может быть рассмотрено установление равновесия в обратимом процессе термической диссоциации карбоната кальция:



Химическое равновесие, установившееся в газовой фазе, может быть выражено с помощью константы равновесия, значение которой следует из уравнения:

$$K = \frac{C_{\text{CaO}} \cdot C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CaCO}_3}},$$

где C_{CaO} и C_{CaCO_3} — концентрации оксида и карбоната кальция, которые для данной температуры являются постоянными, независимо от количества этих веществ в системе. Тогда эти постоянные для данной температуры концентрации могут быть введены в константу, которая выразится следующим равенством:

$$K = C_{\text{CO}_2}$$

Это равенство показывает, что концентрация диоксида углерода, соответствующая равновесию, должна быть в этом процессе для каждой данной температуры постоянной и не зависящей от количества карбоната и оксида кальция, содержащихся в системе. Давление диоксида углерода, соответствующее этой концентрации при данной температуре, является также постоянным. Оно называется *давлением*, или *упругостью диссоциации*. Аналогичное выражение константы равновесия получается для всех гетерогенных реакций, в которых только одно из составляющих систему веществ находится в газовом состоянии. К таким реакциям относятся процессы термической диссоциации оксидов, гидроксидов, сульфидов, карбонатов, гидрокарбонатов, солей аммония и других соединений.

Подобным же образом могут рассматриваться установления равновесий в обратимых процессах взаимодействия растворимых и нерастворимых веществ в жидких средах.

Виды сорбции, адсорбционное равновесие. В гетерогенных многокомпонентных системах может происходить поглощение вещества из одной фазы другой фазой. Если при поглощении вещества происходит концентрирование его молекул, то такое поглощение конденсированной фазой называется *сорбцией*. Процесс поглощения вещества, находящегося в газовом или

растворенном состоянии, который, начинаясь на поверхности раздела фаз, распространяется по всему объему поглощаемой фазы, называется объемным поглощением, или *абсорбцией*. Если поглощаемое вещество не распространяется вглубь поглощающей фазы, а концентрируется только на ее поверхности, процесс называется поверхностным поглощением, или *адсорбцией*. Когда поглощаемое вещество химически взаимодействует с веществом поглощающей фазы, такой процесс называется *хемосорбцией*. Поглощающее вещество называется *сорбентом*, а поглощаемое – *сорбатом* (соответственно, при адсорбции – *адсорбентом* и *адсорбатом*).

Адсорбция разреженных молекул (газа, пара или растворенного вещества), вызываемая лишь силами межмолекулярного притяжения, называется *физической адсорбцией*. Интенсивность процесса физической адсорбции не связана с химическим составом адсорбента и адсорбата, а связана лишь с их физическими свойствами.

Способность адсорбента поглощать адсорбат характеризуется *величиной адсорбции* Γ . Она определяется как отношение массы адсорбата, поглощенного единицей массы адсорбента, к удельной поверхности последнего. Как правило, величину адсорбции выражают в микромолях на квадратный метр. В тех случаях, когда площадь адсорбирующей поверхности неизвестна и не может быть точно измерена, как, например, у пористых губчатых тел, адсорбцию выражают в микромолях на единицу массы (килограмм) адсорбента.

Процесс физической адсорбции, поскольку он заключается в концентрировании молекул адсорбата, сопровождается выделением энергии, хотя и незначительным. Скорость процесса адсорбции пропорциональна концентрации адсорбата в фазе, из которой происходит поглощение. По мере течения адсорбции молекулы адсорбата накапливаются на поверхности адсорбента и тем самым создаются условия для протекания обратного процесса – отрыва молекул от поверхности адсорбента, который называется *десорбцией* и сопровождается поглощением энергии. Когда скорость десорбции становится равной скорости адсорбции, устанавливается подвижное равновесие, которое характеризуется при данной температуре соотношением величины адсорбции и концентрации адсорбата. Адсорбционное равновесие может быть сдвинуто посредством изменения концентрации адсорбата и температуры. Очевидно, что процессу адсорбции благоприятствует понижение температуры.

При данных условиях интенсивность процесса адсорбции зависит от молекулярной массы и давления насыщенного пара адсорбата. Чем больше молекулярная масса адсорбата, тем он при прочих равных условиях лучше адсорбируется. Из газовой фазы лучше адсорбируются вещества с меньшим давлением насыщенного пара, т. е. легче конденсирующиеся. Из растворов лучше адсорбируются вещества с меньшей растворимостью в данном рас-

творителе. Следует отметить, что адсорбция растворенных веществ примерно на порядок меньше адсорбции газов и паров.

От физической адсорбции существенно отличается так называемая *активированная адсорбция*, характеризующаяся ярко выраженной специфичностью – каждый адсорбент хорошо поглощает вещества только определенных групп. Активированная адсорбция может быть значительной при высокой температуре и усиливаться с дальнейшим ее повышением. Энергетический эффект при активированной адсорбции значительно больше, чем при физической. Все это указывает на химический характер явления активированной адсорбции.

Адсорбцией частично объясняется механизм действия *гетерогенных катализаторов*. Поскольку реагирующие вещества адсорбируются на поверхности катализаторов, на ней возрастает концентрация реагирующих молекул, что и приводит к увеличению скорости реакции. Однако, как показали исследования, ускоряющее действие поверхности катализатора в большей мере обусловлено тем, что в процессе адсорбции, особенно в условиях высокой температуры, молекулы реагирующих веществ становятся более активными.

В современной технике адсорбция нашла широкое применение. Она используется для поглощения отдельных составных частей из газовых потоков, для регенерации растворителей, испаряющихся в ходе некоторых технологических процессов, для извлечения соединений редких металлов из сложных руд, для очистки воды и других целей.

6 РАСТВОРЫ И ДРУГИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

6.1 Дисперсные системы

Дисперсные системы – это системы, в состав которых входит раздробленный компонент (или компоненты). Различают *гомогенные и гетерогенные* системы. Компоненты гомогенной системы находятся в одной фазе, например, раствор этилового спирта в воде. В гетерогенной системе компоненты находятся в разных фазах, например, взвесь речного песка в воде.

Дисперсные гетерогенные системы состоят из сплошной непрерывной фазы – *дисперсионной среды* – и находящихся в этой среде раздробленных частиц того или иного размера – *дисперсной фазы*.

Если вещество находится в окружающей среде в виде молекул, ионов, то такие системы называют гомогенными, т. е. однофазными *растворами*.

Дисперсные системы классифицируют по дисперсности и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Под дисперсностью (D) понимают величину, обратную диаметру или удвоенному радиусу частицы дисперсной фазы: $D = 1/d = 1/(2r)$.

Если все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, то такие системы называют **монодисперсными**. Частицы дисперсной фазы неодинакового размера образуют **полидисперсные** системы.

Чем выше дисперсность, тем все большее число атомов вещества находится в поверхностном слое, на границе раздела фаз, по сравнению с их числом внутри объема частиц дисперсной фазы. Соотношение между поверхностью и объемом характеризует удельная поверхность $S_{\text{вд}} = S/V$, **которая для частиц сферической** формы

$$S_{\text{вд}} = 4\pi r^2 / (4/3 \pi r^3) = 3/r = 6/d$$

где r – радиус шара;

d – его диаметр.

Следовательно, с повышением дисперсности вещества все большее значение имеют его свойства, определяемые поверхностными явлениями, т. е. совокупностью процессов, происходящих в межфазовой поверхности. Таким образом, своеобразие дисперсных систем определяется большой удельной поверхностью дисперсной фазы и физико-химическим взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды на границе раздела фаз.

Многообразие дисперсных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний. При схематической записи агрегатного состояния дисперсных систем первым указывают буквами Г (газ), Ж (жидкость) или Т (твердое) агрегатное состояние дисперсионной среды, затем ставят тире и записывают агрегатное состояние дисперсной фазы.

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называют *аэрозолями*. *Туманы* представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой (Г/Ж), а *пыль и дым* – аэрозоли с твердой дисперсной фазой (Г/Т); пыль образуется при диспергировании веществ, а дым – при конденсации летучих веществ.

Пены – это дисперсия газа в жидкости (Ж/Г), причем в пенах жидкость вырождается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа. *Эмульсиями* называют дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, нерастворяющей ее жидкости (Ж/Ж). Низкодисперсные системы твердых частиц в жидкостях (Ж/Т) называют *суспензиями*, или *взвесьями*, а предельно-высокодисперсные – *коллоидными* растворами, или *золями*, часто *лиозолями*, чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость (от греч. «лиос» – жидкость). Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называют *гидрозолями*, а если органическая жидкость – *органозолями*.

По размерам части дисперсной фазы дисперсные системы классифицируют на три типа (таблица 7):

- грубодисперсные системы, содержащие частицы более 10^{-5} см (взвеси, суспензии, эмульсии);
- высокодисперсные системы, или коллоиды, содержащие частицы в пределах 10^{-5} – 10^{-7} см;
- предельнодисперсные, или ионно-молекулярные системы (растворы).

Первые два типа являются гетерогенными системами, третий тип (растворы) – гомогенные системы. Каждый тип характеризуется своими закономерностями, что подтверждает всеобщий характер перехода количества в качество.

Таблица 7 – Классификация систем по степени дисперсности

Системы	Раздробленность вещества	Поперечник частиц, см	Степень дисперсности D , см ⁻¹	Число атомов в одной частице
Грубодисперсные	Макроскопическая Микроскопическая	$1-10^{-2}$ $10^{-2}-10^{-5}$	$1-10^2$ 10^2-10^5	$>10^{18}$ $>10^9$
Высокодисперсные	Коллоидная	$10^{-5}-10^{-7}$	10^5-10^7	10^9-10^3
Молекулярные и ионные	Молекулярная и ионная	$10^{-7}-0^{-8}$	$>10^7$	$<10^3$

Состояние вещества на границе раздела фаз. Все жидкости и твердые тела ограничены внешней поверхностью, на которой они соприкасаются с фазами другого состава и структуры, например, с паром, другой жидкостью или твердым телом. Свойства вещества в этой межфазной поверхности, толщиной в несколько поперечников атомов или молекул, отличаются от свойств внутри объема фазы. Внутри объема чистого вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии любая молекула окружена себе подобными молекулами. В пограничном слое молекулы находятся во взаимодействии или с разным числом молекул (например, на границе жидкости или твердого тела с их паром), или с молекулами различной химической природы (например, на границе двух взаимно малорастворимых жидкостей). Чем больше различие в напряженности межмолекулярных сил, действующих в каждой из фаз, тем больше потенциальная энергия межфазовой поверхности, кратко называемая *поверхностной энергией*.

Работу, затрачиваемую на изотермическое и обратимое образование единицы новой поверхности раздела фаз и равную изменению энергии Гиббса, в соответствующем процессе называют *удельной свободной поверхностной энергией* (σ). В случае границы двух конденсированных фаз эту величину называют *пограничным*, а для границы жидкости с ее парами – *поверхностным натяжением*.

Поверхностное и пограничное натяжения выражаются в единицах работы, деленных на единицу площади ($\text{Дж}/\text{м}^2$).

Значение σ зависит от природы соприкасающихся фаз, температуры и добавок растворенных веществ.

Все самопроизвольные процессы происходят в направлении уменьшения энергии Гиббса. Аналогично на границе раздела фаз самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии, равной произведению ее удельного значения (σ) на площадь поверхности (S). Во всех системах произведение σS стремится к минимальному значению, возможному для данной системы при сохранении постоянства ее объема. Вследствие этого дисперсные системы принципиально термодинамически неустойчивы.

Если σ постоянно, то самопроизвольно происходят процессы в направлении уменьшения суммарной поверхности (S), приводящие к уменьшению дисперсности, т. е. к укрупнению частиц. Поэтому происходит слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях, агрегация высокодисперсных частиц в более крупные образования. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы **коагулируют**, т. е. разделяются на осадок дисперсной фазы (**коагулянт**) и дисперсионную среду, или, в случае вытянутых частиц дисперсной фазы, превращаются в **гель** (рисунок 20).

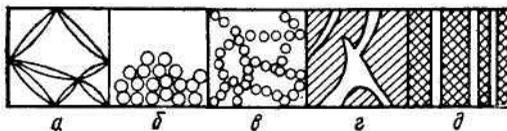


Рисунок 20 – Структура дисперсных систем:

a, б – связнодисперсные; *г, д* – капиллярнодисперсные;

a – гель, *б* – коагулянт с плотной, *в* – коагулянт с рыхлой (арочной) структурой

Способность раздробленных систем сохранять присущую им степень дисперсности называются **агрегативной устойчивостью**. Агрегативная неустойчивость коллоидного состояния вещества отличает его от агрегативно устойчивых грубодисперсных и молекулярных систем. Она обуславливается изменчивостью коллоидных систем как во времени, так и под влиянием добавок разнообразных веществ.

Если в той или иной системе величина поверхности не может изменяться, то самопроизвольное убывание произведения σS осуществляется путем уменьшения σ на границе раздела фаз. Это является причиной адсорбционных процессов, состоящих в изменении концентрации и состава веществ на границе раздела фаз. Общая направленность самопроизвольных процессов к

уменьшению свободной поверхностной энергии не только является причиной лабильности высокодисперсных систем, но и открывает путь стабилизации дисперсности путем изменения межфазовых поверхностей.

Высокодисперсное состояние веществ – качественно особая форма его существования. Поэтому область естествознания, изучающая объективные физические и химические закономерности поверхностных явлений и гетерогенных высокодисперсных систем, сформировалась в самостоятельную научную дисциплину, называемую *коллоидной химией*.

6.2 Растворы

Растворы – это *гомогенные системы переменного состава, в которых компоненты раздроблены до молекул или ионов*. Например, хлорид натрия в растворе NaCl находится в виде гидратированных ионов натрия и хлора, в отличие от молекулярного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$. В растворе уксусной кислоты одновременно присутствуют и молекулы CH_3COOH и ионы H^+ , CH_3COO^- .

Растворы могут быть в различных агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Но в узком смысле мы имеем в виду жидкофазные растворы, состоящие из растворителя и растворенного вещества. Состав раствора выражают различными способами (концентрациями), исходя из содержания растворенного вещества в единице массы или объема системы.

Наиболее традиционными и распространенными в химии приняты следующие способы выражения состава раствора:

1 $\omega(x)$ – *массовая доля*.

Массовая доля выражается в долях от единицы или в процентах. Раствор с массовой долей растворенного вещества 40 % – это раствор, в 100 г которого содержится 40 г растворенного вещества и 60 г воды.

Массовая доля растворенного вещества определяется из отношения массы растворенного **вещества к общей массе** раствора:

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m},$$

где $m(x)$ – масса растворенного вещества;

m – масса раствора.

2 C_m – *молярная концентрация* (молярность).

Молярная концентрация выражается числом молей растворенного вещества в 1 л (dm^3) раствора. Единица измерения молярной концентрации – моль/л (моль/ dm^3).

Например: $C_{mHCl} = 0,1$ моль/ dm^3 или $C_{mHCl} = 0,1$ М. Это значит, что в 1 dm^3 раствора HCl содержится 0,1 моль HCl.

3 C_n – нормальная (эквивалентная) концентрация (нормальность).

Нормальная концентрация (или эквивалентная) выражается числом эквивалентных масс растворенного вещества в 1 дм³ раствора. Единица измерения нормальной концентрации – моль/л (моль/дм³).

Например: $C_{nNaCl} = 0,2$ моль/дм³ или $C_{nNaCl} = 0,2$ н. Это значит, что в 1 л (дм³) раствора NaCl содержится 0,2 моль количества вещества эквивалента хлорида натрия.

4 C_m – моляльная концентрация (моляльность).

Моляльность выражается числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя. Единица измерения моляльности – моль/кг.

Например: $C_{mKOH} = 0,3$ моль/кг – это значит, что на 1 кг растворителя приходится 0,3 моль KOH.

5 T – титр раствора выражается массой растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора. Единица измерения титра – г/мл (г/см³).

Например: $T_{(NaOH)} = 0,0255$ г/см³ – это значит, что в 1 см³ раствора содержится 0,0255 граммов NaOH.

Растворимость различных веществ зависит как от их природы, так и от природы растворителя, а также от термодинамических условий – температуры и давления. Таким образом, растворимость является избирательным свойством: одни вещества растворяются в определенных растворителях и не растворяются в иных, другие, наоборот, растворяются во вторых и не растворяются в первых. Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора, т. е. раствора, находящегося при данных условиях в равновесии с избытком растворяемого вещества.

Избирательность растворимости связана с явлением взаимодействия частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя, которое называется *сольватацией*. Продукты этого взаимодействия называются *сольватами*.

Растворимость газов в жидкостях увеличивается с повышением давления и уменьшается с повышением температуры. Зависимость растворимости газа от его давления выражается правилом Генри: «растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его давлению»:

$$C = Kp,$$

где C – массовая концентрация;

K – коэффициент пропорциональности;

p – парциальное давление газа.

Это правило хорошо соблюдается только при сравнительно низких давлениях; при высоких давлениях правило Генри оправдывается лишь приблизительно.

Растворимость жидкости в жидкости увеличивается обычно с повышением температуры и практически не зависит от давления. Лишь при очень высоких давлениях (порядка сотен мегапаскалей) растворимость жидкости в жидкости заметно возрастает. В системах, состоящих из двух несмешивающихся жидкостей, когда имеет место ограниченная взаимная раствори-

мость, наблюдается расслаивание между двумя жидкими фазами. Так как с повышением температуры взаимные растворимости обычно возрастают, то при некоторой температуре происходит полное взаимное растворение. Эта температура носит название *критической температуры растворения*, выше которой расслаивание не наблюдается.

Растворимость твердых тел в жидкостях при постоянном давлении обычно увеличивается с повышением температуры. Давление влияет на растворимость твердых тел в жидкостях лишь незначительно.

Растворимость веществ является важнейшим их свойством, которое широко используется в технологической практике, природных процессах и в обыденной жизни человека. В связи с этим необходимо особо подчеркнуть, что человек в своей научной, технической, лечебной деятельности и в быту чаще использует различные вещества не столько в индивидуальном виде, сколько в виде растворов. Поэтому изучение различных свойств, структуры растворов и закономерностей их изменения является важнейшей проблемой современной химии.

Изменение энтальпии и энтропии при растворении. Образование истинных растворов обычно сопровождается энергетическим эффектом. Вообще, при растворении газов в жидкостях, казалось бы, должно происходить выделение энергии, поскольку при этом газ сжижается, и энтальпия его должна уменьшаться. Растворение твердых тел в жидкостях наоборот должно сопровождаться поглощением энергии. Смешение же двух жидкостей не должно сопровождаться энергетическим эффектом. Однако в реальных условиях часто наблюдается выделение энергии при растворении твердых тел в жидкостях, а энергетический эффект при растворении газов превышает энергетический эффект при их сжижении. При смешении многих жидкостей также наблюдаются энергетические эффекты. Все это указывает на то, что при растворении происходят не только агрегативные превращения, но и взаимодействие между растворенным веществом и растворителем.

Энергетический эффект, отнесенный к определенному количеству растворенного вещества, называется *энтальпией* (или теплотой) *растворения*. Если этот эффект относят к 1 моллю растворенного вещества, то полученную величину называют *молярной* (*молекулярной*) *энтальпией* (или теплотой) *растворения*.

Энтальпия растворения обуславливается природой веществ, концентрацией полученного раствора и температурой. Энтальпия растворения определенного количества вещества зависит от количества взятого растворителя.

Значения энтальпии растворения в воде некоторых веществ, находящихся в различных агрегативных состояниях, приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Энтальпии растворения различных веществ в воде при 25 °С

Вещество	Энтальпия растворения, кДж/моль		Вещество	Энтальпия растворения, кДж/моль	
	Дифференциальная	Интегральная для сольватного числа 10		Дифференциальная	Интегральная для сольватного числа 10
HF (г)	-60,8	-47,9	H ₂ SO ₄ (ж)	-96,8	-66,7
HCl (г)	-75,0	-69,2	H ₃ PO ₄ (к)	-11	-7,1
HBr (г)	-84,7	-79,7	NaCl (к)	+4,9	+2,0
H ₂ O ₂ (ж)	-3,5	-3,4	NaBr (к)	+2,7	-1,3
NH ₃ (г)	-34,0	-33,7	NaOH (к)	-41,6	-42,2
HClO ₄ (ж)	-88,7	-89,9	NH ₄ Cl (к)	+14,8	+15,0
HNO ₃ (ж)	-33,3	-31,7	NH ₄ NO ₃ (к)	+25,7	+20,5

Определенным энергетическим эффектом сопровождается также разбавление концентрированных растворов чистым растворителем. Энтальпия разбавления, очевидно, равна разности между интегральной энтальпией конечного растворения (т. е. образования разбавленного раствора) и интегральной энтальпией начального растворения (т. е. образования концентрированного раствора).

Наряду с изменением энтальпии при образовании растворов всегда происходит изменение энтропии, причем в подавляющем большинстве случаев энтропия при растворении возрастает. С этим и связана, собственно, самопроизвольность процессов растворения, даже при их эндотермичности. В самом деле, при растворении в системе возрастает степень беспорядка и это, естественно, характеризуется увеличением энтропии, а с последним должно быть связано уменьшение энергии Гиббса.

Движущая сила процесса растворения, равно как и любого физико-химического процесса, выражается уменьшением энергии Гиббса системы. Как известно, изменение энергии Гиббса связано с изменением энтальпии и энтропии системы следующим равенством:

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

Исследование этого равенства показывает, что влияние изменения энтропии на уменьшение энергии Гиббса особенно велико, если процесс растворения эндотермичен (например, при растворении кристаллов в жидкостях без сольватации). Только изменением энтропии обусловлено уменьшение энергии Гиббса, если растворение вообще не сопровождается энергетическим эффектом (например, при смешении химически невзаимодействующих жидкостей). Наконец, при экзотермичности процесса растворения изменение энтропии может и не играть заметную роль в уменьшении энергии

Гиббса – последнее может быть обусловлено в основном уменьшением эн- тальпии системы.

6.3 Осмотическое давление

При соприкосновении раствора с чистым растворителем на границе между ними наблюдается передвижение молекул растворенного вещества в чистый растворитель. Этот процесс диффузии обусловлен способностью молекул растворенного вещества равномерно распределяться по всему объ- ему раствора. Одновременно идет и проникновение молекул растворителя в раствор. Эти два противоположно направленных процесса приводят в итоге к выравниванию концентраций растворенного вещества и растворителя во всем объеме системы. Такая взаимная диффузия молекул растворенного вещества и растворителя происходит аналогично взаимной диффузии двух газов, которая также приводит к выравниванию концентраций. И в том, и в другом случае диффузия является следствием хаотического движения моле- кул, интенсивность которого может характеризоваться величиной давления, которое оказывают молекулы на препятствие своему движению. В газах это давление на стенки сосуда, заключающего газ. В растворах же такое диффу- зионное давление можно наблюдать, если на границе между концентриро- ванным раствором и чистым растворителем поместить полупроницаемую перегородку (т. е. пленку, через которую проникают только молекулы рас- творителя, но не молекулы растворенного вещества). Эта перегородка и будет испытывать давление, направленное от концентрированного раствора к чистому растворителю. Если перегородку сделать подвижной, то она пе- редвигается в том же направлении, пропуская через себя чистый раствори- тель, который разбавляет раствор. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку получила название *осмоса*, а давление, ко- торое оказывается на перегородку, называют осмотическим. Осмотическое давление в растворах, как установил Якоб Гендрик Вант-Гофф, зависит от молярной концентрации раствора (т. е. от числа молекул растворенного ве- щества в единице объема) и от температуры:

$$p_{\text{осм}} = CRT,$$

где C – молярная концентрация;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Так как молярная концентрация равна отношению числа молей раство- ренного вещества к объему раствора, это равенство может быть видоизме- нено так:

$$p_{\text{осм}}V = nRT,$$

т. е. осмотическое давление связано с объемом раствора и температурной зависимостью, выражаемой уравнением Менделеева – Клайперона. Отсюда видно, что поведение вещества в растворенном состоянии аналогично поведению его в газовом состоянии. Это дало возможность Вант-Гоффу сформулировать свой закон так: *«осмотическое давление равно давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии и занимая объем раствора»*.

Если по другую сторону полупроницаемой перегородки находится не чистый растворитель, а менее концентрированный раствор, то для вычисления осмотического давления по уравнению Вант-Гоффа следует брать не концентрацию, а разность концентраций растворов, находящихся по ту и другую сторону полупроницаемой перегородки.

Поскольку число молей растворенного вещества равно массе вещества (m) деленной на его молярную массу (M) то подставив значения n в формулу, получим:

$$p_{осм} V = \frac{m}{M} RT .$$

Следовательно, исходя из величины осмотического давления, можно вычислить молярную массу растворенного вещества.

6.4 Давление пара растворов и фазовые превращения в растворах

Давление насыщенного пара связано определённой для данного вещества зависимостью от температуры. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью – величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается (дело в том, что часть поверхности в растворе занята молекулами растворенного вещества и плотность пара над раствором ниже, чем над растворителем). Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре*. Разность между этими величинами принято называть **понижением давления пара** над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется **относительным понижением давления пара** над раствором.

Обозначим давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем через p_0 , а над раствором – через p . Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять собой дробь:

$$(p_0 - p)/p_0.$$

В 1887 г. французский физик Рауль, изучая растворы различных нелетучих жидкостей и веществ в твердом состоянии, установил закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.*

Математическим выражением закона Рауля является уравнение:

$$(p_0 - p)/p_0 = N_2.$$

Согласно закону Рауля, давление водяного пара над водным раствором ниже, чем над водой. Поэтому кривая кипения для раствора лежит ниже, чем для воды. При переходе от воды к раствору изменяется также положение кривой плавления. И кривая кипения, и кривая плавления раствора расположены тем дальше от соответствующих кривых воды, чем концентрированнее раствор.

Замерзание и кипение растворов. Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления или кристаллизации). Так, вода при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) кристаллизуется при температуре 0 °С и кипит при 100 °С.

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это, в свою очередь, приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры замерзания. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называют **повышением температуры кипения раствора** ($\Delta t_{\text{кип}}$). Разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора называют **понижением температуры замерзания раствора** ($\Delta t_{\text{зам}}$). Обозначая температуры кипения и замерзания раствора $t'_{\text{кип}}$ и $t'_{\text{зам}}$, а те же величины для чистого растворителя $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{зам}}$, имеем:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = t'_{\text{зам}} - t_{\text{зам}}.$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 101,3 кПа кипит при 100 °С потому, что при этой

температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = EC_m, \quad \Delta t_{\text{зам}} = KC_m.$$

Здесь C_m – моляльная концентрация (моляльность); E и K – *эбуллиоскопическая* и *криоскопическая* постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества. Для воды криоскопическая постоянная K равна 1,86, эбуллиоскопическая постоянная E равна 0,52. Для бензола $K = 5,07$, $E = 2,6$.

На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны *эбуллиоскопический* и *криоскопический* методы определения молекулярных масс веществ. Оба метода широко используются в химии, так как, применяя различные растворители, можно определять молекулярные массы разнообразных веществ.

Для **расчетных задач используется** формула:

$$\Delta t = k \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M},$$

где m_1 – масса растворенного вещества;

m_2 – масса растворителя;

M – молярная масса растворенного вещества.

Особенности растворов электролитов (солей, кислот и оснований). В главе мы познакомились с законами, которым подчиняются разбавленные растворы. Справедливость этих законов подтверждается результатами многих экспериментов. Однако имеются вещества, растворы которых сильно отклоняются от всех рассмотренных законов. К подобным веществам относятся соли, кислоты и щелочи. Для них осмотическое давление, понижение давления пара, изменения температур кипения и замерзания всегда больше, чем это отвечает концентрации раствора.

Например, понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 г NaCl в 100 г воды, почти вдвое превышает $\Delta t_{\text{зам}}$, вычисленное по закону Рауля. Во столько же раз и осмотическое давление этого раствора больше теоретической величины.

Величина осмотического давления выражается уравнением $p = CRT$.

Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент i (изотонический коэффициент), показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше «нормального»:

$$p_{\text{экср}} = iCRT.$$

Коэффициент i определялся для каждого раствора экспериментальным путем – например, по понижению давления пара, или по понижению температуры замерзания, или по повышению температуры кипения.

Обозначим через p осмотическое давление раствора, через $\Delta t_{\text{кип}}^{\text{расч}}$ – повышение температуры кипения, $\Delta t_{\text{зам}}^{\text{расч}}$ – понижение температуры замерзания раствора, не подчиняющегося законам Вант-Гоффа и Рауля, а через P $\Delta t_{\text{кип}}^{\text{теор}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}^{\text{теор}}$ – значения тех же величин, вычисленных теоретически по концентрации раствора. Поскольку и осмотическое давление, и изменения температур замерзания и кипения пропорциональны числу находящихся в растворе частиц растворенного вещества, то коэффициент i можно выразить отношениями:

$$i = p_{\text{экср}}/p_{\text{расч}} = \Delta t_{\text{кип}}^{\text{экср}} / \Delta t_{\text{кип}}^{\text{расч}} = \Delta t_{\text{зам}}^{\text{экср}} / \Delta t_{\text{зам}}^{\text{расч}}$$

$$\Delta t_{\Delta} = i K C_m.$$

Значения коэффициента i , найденные Вант-Гоффом для 0,2 н. растворов некоторых солей по понижению их температур замерзания, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Коэффициент i для 0,2 н. растворов солей

Соль	Формула	Понижение температуры замерзания		$i = \frac{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{экср}}}{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{расч}}}$
		наблюдаемое $\Delta t_{\text{зам}}^{\text{экср}}$	вычисленное по формуле Рауля $\Delta t_{\text{зам}}^{\text{теор}}$	
Хлорид калия	KCl	0,673	0,372	1,81
Нитрат калия	KNO ₃	0,664	0,372	1,78
Хлорид магния	MgCl ₂	0,519	0,186	2,79
Нитрат кальция	Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48

Данные таблицы показывают, что коэффициент i для разных солей отличается. С разбавлением раствора он растет, приближаясь к целым числам 2, 3, 4. Для солей аналогичного состава эти числа одинаковы. Например, для всех солей, образованных одновалентными металлами и одноосными кислотами, при достаточном разбавлении их растворов коэффициент i прибли-

жается к 2; для солей, образованных двухвалентными металлами и одноосновными кислотами, – к 3.

Итак, соли, кислоты и основания, растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимолекулярные количества всех остальных веществ. Как же объяснить это явление?

Естественно было предположить, что в растворах, обладающих ненормально высоким осмотическим давлением, молекулы растворенного вещества тоже распадаются на какие-то более мелкие частицы, так что общее число частиц в растворе возрастает. А поскольку осмотическое давление зависит от числа частиц растворенного вещества, находящихся в единице объема раствора, то с увеличением этого числа оно тоже увеличивается. Такое предположение впервые было высказано в 1887 г. шведским ученым Аррениусом и легло в основу его теории, объясняющей поведение солей, кислот и оснований в водных растворах.

Водные растворы солей, кислот и оснований обладают еще одной особенностью – они проводят электрический ток. При этом большинство твердых солей и оснований в безводном состоянии, а также безводные кислоты обладают очень слабой электрической проводимостью; плохо проводит электрический ток и вода. Очевидно, что при образовании растворов подобные вещества претерпевают какие-то изменения, обуславливающие возникновение высокой электрической проводимости. Эти изменения заключаются в диссоциации соответствующих веществ на ионы, перемещение которых в электрическом поле и вызывает появление электрического тока.

Вещества, проводящие электрический ток ионами, образующимися при их распаде, называются *электролитами*. При растворении в воде и в ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания. Электролитами являются также многие расплавленные соли, оксиды и гидроксиды, а также некоторые соли и оксиды в твердом состоянии.

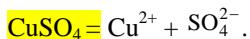
6.5 Электролитическая диссоциация

Во второй половине XIX века в науке накопился богатейший экспериментальный материал, был установлен ряд фактов, требовавших своего объяснения и не укладывавшихся в известные тогда теории и законы. Напомним эти факты. Во-первых, работами Петрова и Дэви обнаружено деление веществ на электролиты и неэлектролиты, т. е. проводящие и непроводящие электрический ток в расплаве или в растворе. Во-вторых, была установлена связь между электропроводностью растворов, в частности кислот, и их химической активностью. В третьих, было установлено отклонение в положительную сторону растворов электролитов от законов Вант-Гоффа и Рауля и введен изотонический коэффициент к этим законам для растворов электролитов. И, наконец, в-четвертых, уже было открыто явление электролиза,

сформулированы Фарадеем известные из курса физики законы электролиза и сделан ошибочный вывод о том, что в электрополе электролиты разлагаются на катионы (положительные частицы, движущиеся к катоду) и анионы (отрицательные частицы, движущиеся к аноду). И действительно, катионы и анионы есть в расплаве и в растворе электролита, и эти термины, данные Фарадеем, сохранились до наших дней. Где же ошибка Фарадея? В чем заключается действительная причина появления катионов и анионов в растворе электролитов?

Все эти факты и вопросы с единой точки зрения разъясняет теория электролитической диссоциации.

В 1883 г на заседании Стокгольмской Академии наук шведским ученым С. Аррениусом были изложены отправные положения гипотезы электролитической диссоциации. Встреченная с огромным недоверием подтвержденная и развитая далее исследованиями выдающихся русских и зарубежных ученых эта гипотеза в течение последующих 5–18 лет сформировалась в стройную теорию электролитической диссоциации. **Электролитическая диссоциация** – это процесс распада электролита на ионы в растворе (диссоциация в переводе на русский означает распад). В растворе электролита уже есть ионы, независимо от того, находится он в электрическом поле или нет. Если мы в стакан воды всыпали электролит, например, кристаллы соли, то молекулы его распадаются на ионы: катионы и анионы. Причем сумма зарядов ионов, положительных и отрицательных, равна нулю. Например:



Электропроводность растворов и расплавов электролитов является следствием их диссоциации на ионы. Если раствор электролита (или расплав) поместить в электрополе, то движение уже имеющихся ионов приобретает определённое направление: катионы движутся к отрицательно заряженному электроду – катоду, а анионы – к положительно заряженному – аноду. Отклонение растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа объясняется явлением диссоциации. При электролитической диссоциации число ионов больше числа исходных молекул. Вследствие этого происходит возрастание осмотического давления, понижение давления пара, изменение температур кипения и замерзания. Так, в разбавленном растворе хлорида бария, который диссоциирует согласно уравнению



осмотическое давление почти в 3 раза больше вычисленного по закону Вант-Гоффа. Однако, если бы электролиты полностью распались на ионы, то изотонический коэффициент (i) всегда бы был целым числом. Но Вант-Гофф заметил, что i – всегда число дробное и стремится к целому при разбавлении раствора. С. Аррениус объяснил этот факт тем, что не весь элек-

тролит, а только часть его распадается на ионы, и он ввел понятие *степени диссоциации* как отношения числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул в растворе. Степень диссоциации обозначается греческой буквой (α) и выражается в дробных числах или в процентах. Например, степень диссоциации 0,1 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH равна 0,013 или 1,3 %, цианистой кислоты HCN – 0,01 %. Позднее все электролиты были разделены на сильные и слабые. К сильным электролитам относятся хорошо растворимые соли, щелочи, некоторые минеральные кислоты (NaCl , KOH , H_2SO_4). Большинство же оснований и кислот, особенно органических, являются слабыми электролитами.

Диссоциация – обратимый процесс. Сталкиваясь, ионы вновь образуют молекулы, поэтому обратный процесс называется *молярризацией*. Причины и суть процесса диссоциации были вскрыты работами русского ученого Ивана Алексеевича Каблукова (1857–1942). Его учение о сольватации ионов в растворе фактически объединяет физическую теорию растворов (Аррениуса, Вант-Гоффа) с химической (гидратной) теорией Д. И. Менделеева.

В растворе молекулы или ионы электролита взаимодействуют с молекулами растворителя, и при этом соли распадаются на ионы, которые остаются в растворе сольватированными (сольве – в переводе на русский – растворитель), т. е. образуются непрочные соединения с молекулами растворителя – сольваты. Диссоциируют, а, следовательно, являются электролитами, как правило, вещества, состоящие из полярных молекул (кислоты) или имеющие ионную кристаллическую решетку (соли). Рассмотрим оба случая диссоциации этих веществ в растворе.

Когда кристалл соли, например, хлорида калия, попадает в воду, то ионы натрия и хлора, находящиеся в узлах кристаллической решетки, притягивают к себе полярные молекулы воды, т. е. происходит ион-дипольное взаимодействие (рисунок 21).

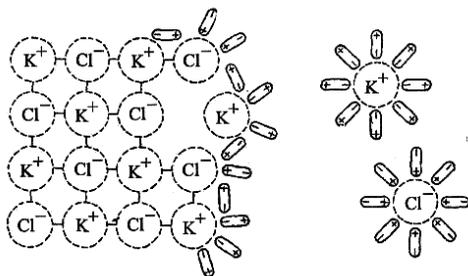


Рисунок 21 – Механизм растворения ионного соединения KCl в воде

Причем, к ионам калия диполи воды притягиваются отрицательными полюсами, а к ионам хлора, наоборот – положительными. Природа этих сил

взаимодействия электрическая. Следовательно, и молекулы воды притягивают к себе ионы соли. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других движущихся молекул, а сами ионы соли также совершают колебательные движения в кристалле. Все эти силы отделяют слой за слоем ионы кристалла и переводят их в раствор. Эти ионы в растворе остаются не свободными, а окруженными молекулами растворителя, т. е. в виде непрочных соединений – сольватов ионов. Если растворителем является вода, эти соединения называются гидратами ионов.

Несколько иначе протекает диссоциация полярных молекул. Причина же диссоциации остаётся прежней – действие полярных молекул растворителя. Диполи воды притягиваются к диполям вещества, например, кислоты противоположными полюсами, т. е. идет диполь-дипольное взаимодействие (рисунок 22).

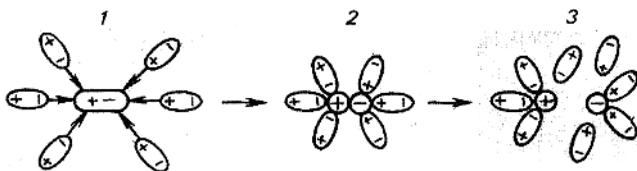
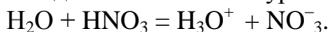


Рисунок 22 – Механизм электролитической диссоциации полярных молекул в воде: 1 – сольватация; 2 – ионизация; 3 – диссоциация

В результате этого взаимодействия молекула вещества *поляризуется*; диполи воды вызывают расхождение её полюсов, и молекула кислоты распадается на ионы. Образующиеся ионы водорода отличаются от других ионов, фактически это «голый» протон и он способен прочно связываться с диполем воды, образуя положительно заряженный ион гидроксония H_3O^+ . Тогда растворение кислот в воде можно описать уравнением:

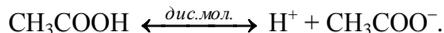


Не всякий растворитель вызывает диссоциацию. Решающее значение имеет полярность растворителя. Известный химик Вальден исследовал диссоциацию электролитов в 40 растворителях с различными значениями диэлектрической постоянной и установил: чем больше полярность растворителя (выше значение диэлектрической постоянной), тем легче идет диссоциация в нем. Не только вода, но и другие жидкости с полярными молекулами вызывают диссоциацию (этиловый спирт, муравьиная кислота). При растворении электролитов в неполярных или малополярных растворителях диссоциация не идет (в ацетоне, бензоле). Следовательно, диссоциация электролита зависит от природы (полярности молекул) растворителя.

Равновесие в растворах электролитов. Поскольку процесс диссоциации является обратимым, он подчиняется законам химического равновесия.

Когда скорость обратного процесса (моляризации) становится равной скорости прямого процесса (диссоциации), в системе устанавливается ди-

намическое (подвижное) равновесие, т. е. оно может быть смещено в любую сторону. Так, в растворе CH_3COOH установилось равновесие между двумя процессами:



Стоит разбавить раствор водой, как равновесие нарушится, диссоциация кислоты усилится, равновесие сместится вправо. Со временем оно вновь установится, но уже на новом уровне для идущих в нем процессов.

Если же, наоборот, в равновесную систему ввести продукты диссоциации, т. е. электролит с одноименными ионами, например, CH_3COONa или HCl , то равновесие нарушится, оно сместится влево; усилится обратный процесс. Таким образом можно погасить диссоциацию слабого электролита.

Как и для любого обратимого процесса, можно записать выражение константы равновесия. Константа равновесия, соответствующая диссоциации слабого электролита, называется константой диссоциации. Константа диссоциации уксусной кислоты имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Это отношение произведения концентрации ионов к концентрации недиссоциированных молекул. Иначе говоря, $K_{\text{дис}}$ показывает соотношение концентрации ионов и молекул в момент равновесия и характеризует способность вещества диссоциировать. Чем выше ее значение, тем легче вещество распадается на ионы (таблица 10).

Таблица 10 – Константа равновесия некоторых растворов электролитов

Уравнение реакции	Выражение для константы равновесия	Значение K при 25 °C
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{O(ж)} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_1 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$	$1 \cdot 10^{-14}$

$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
---	--	---------------------

Многоосновные кислоты и гидроксиды многовалентных металлов диссоциируют ступенчато. В их растворах устанавливаются сложные равновесия, каждой ступени диссоциации соответствует равновесие со своей константой. Как видно из таблицы, наибольшее значение имеют константы, отвечающие первым ступеням диссоциации. Следовательно, легче всего и сильнее идет диссоциация электролитов по первой ступени, т. к. энергия, необходимая на отрыв иона от нейтральной молекулы, меньше энергии, которая необходима для отрыва иона по следующим ступеням уже от заряженной частицы.

Какова же связь между $K_{\text{дис}}$ и степенью диссоциации? Если электролит распадается на два иона, молярная концентрация его «С» а степень диссоциации – α , концентрация каждого из ионов равна $C\alpha$; концентрация недиссоциированных молекул – $C(1 - \alpha)$. Подставим соответствующие концентрации в выражение **константы диссоциации** получим:

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Это уравнение устанавливает связь между K диссоциации и концентрацией электролита и выражает закон разбавления Оствальда. При очень малых значениях степени диссоциации уравнение упрощается, т. к. величиной α в **знаменателе можно пренебречь**.

тогда

$$K \cong \alpha^2 C$$

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Из этого уравнения видно, что α уменьшается с увеличением концентрации раствора и увеличивается при разбавлении раствора. *Сильные электролиты* в кристалле находятся в состоянии ионов – в узлах решетки, а при растворении в воде полностью распадаются на ионы. Понятие степени диссоциации для них теряет смысл, ибо фактически $\alpha = 100\%$, или 1, а определенная экспериментально по электропроводности является только «кажущейся», т. е. не соответствующей истине.

Например, при растворении хлорида натрия в воде он переходит в состояние сольватов ионов: натрия и хлора. Число ионов в растворе сильного электролита велико, и этим во многом объясняется своеобразие их свойств. Всеобщий закон перехода количества в качество действует во всех явлениях

природы, и различие свойств слабых и сильных электролитов также обусловлено его действием.

Образование большого числа ионов в объёме раствора сильного электролита приводит к близкому их нахождению в пространстве и, следовательно, к сильному взаимодействию ионных полей. Голландский ученый Дебай и независимо от него русский ученый И. А. Каблуков пришли к выводу о том, что вокруг каждого иона образуется «ионное облако» из ионов противоположного знака. Это ионное облако мешает ионам быть независимыми, понижает их химическую активность, затрудняет их свободное перемещение в растворе, а значит, снижает электропроводность. Следовательно, ионы сильного электролита ведут себя так, как если бы число их было меньше чем то, которое соответствует истинному при полной диссоциации. Вот эта *эффективная* концентрация ионов, в соответствии с которой он действует в химической реакции, называется активной концентрацией, или *активностью*. А отношение её к общей концентрации ионов есть число, называемое *коэффициентом активности* (f). Так, если активность обозначим через « a », (например, $a = 800$ ионов), общую концентрацию ионов через « C » (например, $C = 1000$), то

$$f = \frac{a}{C} = \frac{800}{1000} = 0,8, \text{ откуда } a = fC.$$

Если мы разбавим раствор, взаимодействие ионов станет слабее, активная их концентрация увеличится. Следовательно, увеличится их химическая активность, электропроводность раствора, значения f . С разбавлением раствора величина коэффициента активности стремится к 1, что указывает на слабое взаимодействие между ионами. Создается впечатление увеличения степени диссоциации, но она только «кажущаяся», т. к. нет молекул в растворе (таблица 11).

Таблица 11 – Кажущиеся степени диссоциации водных растворов некоторых веществ

Название	Формула	α	$\alpha, \%$
Кислоты			
Фтороводородная	HF	0,08	8
Соляная	HCl	0,92	92
Бромоводородная	HBr	0,93	93
Иодоводородная	HI	0,95	95
Серная	H ₂ SO ₄	0,58	58*
Фосфорная	H ₃ PO ₄	0,26	26
Сернистая	H ₂ SO ₃	0,20	20
Азотная	HNO ₃	0,92	92
Уксусная	CH ₃ COOH	0,014	1,4

Угльная	H_2CO_3	0,0017	0,17
Сероводородная	H_2S	0,0010	0,1
Основания			
Гидроксид калия	KOH	0,89	89
Гидроксид натрия	NaOH	0,84	84
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$	0,77	77
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	0,013	1,3
Гидроксид аммония	NH_4OH	0,013	1,3
Соли			
Хлорид калия	KCl	0,86	86
Хлорид натрия	NaCl	0,84	84
Хлорид аммония	NH_4Cl	0,85	85
Сульфат магния	$MgSO_4$	0,45	45

* Данные для двух- и трех- основных кислот относятся к первой ступени диссоциации кислот

В очень слабых растворах сильных электролитов взаимодействие ионных полей практически не ощущается. Если пользоваться значениями активности ионов, то можно и для сильных электролитов записать выражение $K_{дис}$, подставив вместо концентрации ионов их активность.

6.6 Ионные реакции.

Электролиты – это такие вещества, которые диссоциируют на ионы. **Ион** – это комплексная оценка частицы, несущей положительный или отрицательный заряд, обусловленный числом электронов. Ион – это не атом. Здесь мы сталкиваемся с проявлением закона перехода количества в качество. Так, у атома Na обращается 11 электронов вокруг ядра, а у иона Na^+ – всего на один электрон меньше. Свойства же их резко отличаются. Металл Na реагирует с водой бурно, с выделением водорода, и в растворе образуется щелочь. Ионы же натрия спокойно «плавают» в воде при растворении поваренной соли (хлорида натрия). Сравните свойства металлической меди (красный ковкий металл) и ионов меди в голубых растворах её солей. Свойства электролитов обусловлены свойствами ионов.

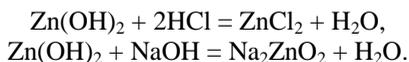
Известно, что кислоты имеют ряд общих свойств: кислый вкус, идентичное действие на индикаторы, могут взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода или взаимодействовать с основаниями с образованием солей (реакция нейтрализации). Чем обусловлены эти общие свойства? Обратимся ещё раз к таблице 10. При диссоциации всех кислот в растворе всегда образуются ионы водорода. Ионы кислотных остатков – разные. Следовательно, ответственными за общие свойства кислот являются ионы водорода. И действительно, стоит только их устранить, например, при

реакции нейтрализации, как эти свойства исчезают. Поэтому с позиций электролитической диссоциации кислотами называются электролиты, диссоциирующие в растворе с образованием ионов водорода.

Практически в растворе ион водорода не является «голым» протоном, он гидратирован и существует в виде иона гидроксония H_3O^+ , которые обычно не записывают в уравнение диссоциации. Как видно из таблицы, многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причем наиболее сильно по первой ступени. Со способностью многоосновных кислот ступенчато диссоциировать связано образование кислых солей.

Такие общие свойства растворов оснований (гидроксидов), как, например, KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$: «мыльность» на вкус и на ощупь, идентичное действие на индикаторы, взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации). Общим у них является наличие иона гидроксила OH^- , а катионы – разные. Следовательно, носителем общих свойств гидроксидов являются ионы гидроксила. Поэтому с позиций электролитической диссоциации **основаниями** (гидроксидами) называются электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением ионов гидроксила. Как видно, отщепление гидроксильных ионов у гидроксидов многовалентных металлов идет ступенчато, и каждой ступени также соответствует своя $K_{\text{дис}}$, являющаяся показателем силы основания. Ступенчатая диссоциация обуславливает образование основных солей. Однако существует немало сложных веществ, которые обладают одновременно свойствами основания и кислоты.

Так, например, гидроксиды цинка, хрома, алюминия и др. реагируют не только с кислотами, но и с основаниями. И в том, и в другом случае образуется соль и вода:



Таким образом, гидроксид цинка обладает двойственностью (т. е. амфотерностью): в первой реакции он является основанием, во второй – кислотой. В амфотерном электролите прочность связи между металлом и кислородом, с одной стороны, и между кислородом и водородом, с другой стороны, отличаются незначительно. Поэтому они могут диссоциировать двояко, по двум местам:



Следовательно, с позиций электролитической диссоциации, **амфотерными** называются электролиты, способные диссоциировать в водном растворе с отщеплением как иона водорода, так и иона гидроксила. В растворах амфотерных электролитов устанавливаются ещё более сложные равновесия, поскольку в нем участвуют продукты диссоциации как по типу кислоты, так и по типу основания.

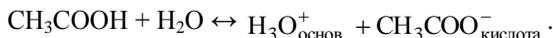
Следует заметить, что те определения, которые мы дали основаниям и кислотам с позиций электролитической диссоциации не являются всеобщими. Реакции между кислотами и основаниями могут идти и в безводном состоянии (например, хлористый водород реагирует и с безводной щелочью). Есть вещества, обладающие свойствами оснований, но не имеющие в своем составе гидроксильных групп (например, аммиак реагирует с хлористым водородом, образуя соли аммония: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$).

Следовательно, теория электролитической диссоциации не может быть применима ко всем реакциям с участием кислот и оснований. Она не в состоянии объяснить сути реакций, протекающих в условиях, исключающих диссоциацию, например, в безводных средах. В связи с этим возникла необходимость в более общем подходе к определению понятий кислоты и основания. Наибольшее признание из современных теорий кислот и оснований находит *протонная теория*, появившаяся еще в 20-е годы XX в. Согласно протонной теории, *кислота является донором протона*, т. е. молекулы или ион, способны отдать протон (ион водорода). А основание – акцептор протона, т. е. молекула или ион способны присоединить протон.

Соотношения между основанием и кислотой выражаются такой схемой: основание + протон \leftrightarrow кислота. Связанные такой схемой основание и **кислота называются сопряженными**



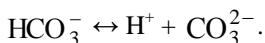
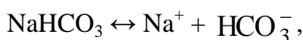
Согласно протонной теории, одно и то же вещество может быть кислотой или основанием в зависимости от того, с каким веществом оно реагирует. Например, сравним:



В первой реакции вода выступает в роли кислоты и отдаёт протон. Во второй – в роли основания принимает протон. Определяющим фактором здесь является прочность связи. Из смеси веществ основанием будет то, которое прочнее удерживает водород. В первой реакции сильнее удерживает его молекула NH_4OH , во второй – молекула воды.

Протонная теория является более общей, она применима к водным и безводным реакциям, кислот и оснований.

При диссоциации солей не образуются такие ионы, которые были бы общими для всех солей. Поэтому и свойства их разнообразнее (однако есть общие реакции для групп солей, характерные для общих составных частей этих солей – ионов). Средние и кислые соли при диссоциации отщепляют катион металла и анион кислотного остатка:



В свою очередь, сложный анион может далее диссоциировать, т. е. в растворе кислой соли существуют ещё и продукты диссоциации анионов. При диссоциации основных солей отщепляются анионы кислоты и сложные катионы – продукты неполной диссоциации оснований:

В свою очередь сложный катион может диссоциировать далее:



Свойства электролитов в водных растворах и реакции, идущие в растворах электролитов, – это реакции в основном между ионами. Запись этих реакций осуществляется с помощью ионных уравнений.

Поскольку электролиты в растворах образуют ионы, то для отражения сущности реакций часто используют так называемые *ионные уравнения*, подчеркивая тот факт, что в растворах происходят реакции не между молекулами, а между ионами.

Согласно теории диссоциации при реакциях в растворах электролитов возможны два варианта:

1 Образующиеся вещества – сильные электролиты, хорошо растворимые в воде и полностью диссоциирующие на ионы.

2 Одно (или несколько) из образующихся веществ – газ, осадок или слабый электролит (хорошо растворимый в воде).

Например, рассмотрим две реакции:



Молекула воды записывается здесь в недиссоциированной форме по тому, что является очень слабым электролитом. Неполярные молекулы CO_2 плохо растворимы в воде и удаляются из сферы реакции. Одинаковые ионы в обеих частях уравнений сокращают и оба уравнения преобразуют в одно сокращенное ионное **уравнение взаимодействия** карбонатов с кислотами:



Очевидно, что при взаимодействии карбонатов с любой кислотой реакция будет описываться таким же уравнением. Следовательно, *ионное уравнение, в отличие от молекулярного, относится не к одной какой-нибудь реакции между конкретными веществами, а к целой группе аналогичных*

реакций. В этом его большая практическая ценность – именно поэтому широко используются качественные реакции на различные ионы.

Так, например, используя ионы серебра Ag^+ , можно обнаружить в растворе ионы галогенов, и наоборот.

Вышеизложенное позволяет сформулировать *правило*, которым руководствуются при изучении процессов, протекающих в растворах электролитов.

Реакции между ионами в растворах электролитов идут практически до конца в сторону образования осадков, газов и слабых электролитов.

Произведение растворимости. Растворимость твердых электролитов в воде весьма различна, и во многих случаях концентрация насыщенного раствора электролита, т. е. раствора, находящегося в равновесии с твердым электролитом, невелика. При растворении твердого электролита в раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердым электролитом и перешедшими в раствор ионами. Например, между насыщенным раствором и твердым хлоридом серебра устанавливается равновесие:



Константа этого равновесия выражается равенством

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}.$$

Концентрация твердого хлорида серебра является постоянной величиной. Поэтому при определенной температуре произведение концентраций ионов серебра и хлорид-ионов будет величиной постоянной. В равной мере это относится и к ионам других электролитов. Это произведение концентраций ионов в насыщенном растворе электролита называется *произведением растворимости* и обозначается ПР. Таким образом, произведение растворимости любого малорастворимого электролита при данной температуре является постоянной величиной. Значения произведения растворимости некоторых электролитов в воде приведены в таблице 12.

Очевидно, что согласно принципу Ле Шателье изменение концентрации одного из ионов в насыщенном растворе электролита должно автоматически вызывать изменение концентрации другого. Так, например, увеличение в насыщенном растворе хлорида серебра концентрации хлорид-иона (допустим, добавлением концентрированного раствора хлорида натрия) вызывает соответственное уменьшение концентрации ионов серебра, а увеличение концентрации ионов серебра (добавлением раствора нитрата серебра) – соответственное уменьшение концентрации хлорид-ионов. Таким образом,

правило произведения растворимости позволяет регулировать содержание ионов в растворе. Зная произведение растворимости, можно регулировать образование или растворение осадков при химических реакциях.

6.7 Гидролиз солей

Ионное произведение воды. Применяя закон действия масс к равновесию диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, получаем

$$K_{\text{равн}} = K_{\text{дисс}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Определение $K_{\text{дисс}}$ методом измерения электропроводности при 22 °С дает величину, равную $1,8 \cdot 10^{-16}$, поэтому можно считать концентрацию недиссоциированных молекул воды величиной постоянной. Молярная **концентрация равна:**

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18,016} = 55,56 \text{ моль/л}.$$

Подставив это значение в выражение константы диссоциации, получим ионное **произведение воды** ($PP_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$PP_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = K_{\text{дисс}} C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Таким образом, в водных растворах электролитов, и в кислотных, и в щелочных, это ионное произведение остается постоянным, при 22 °С равным $1 \cdot 10^{-14}$. При повышении температуры ионное произведение повышается. Так, при 55 °С оно становится равным $5,6 \cdot 10^{-14}$.

В нейтральном растворе

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{ион/л}.$$

Концентрацию ионов водорода и гидроксидов удобнее выражать в логарифмической шкале. Поэтому, обозначив через рН отрицательный логарифм концентрации ионов водорода (*водородный показатель*), получаем: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Тогда в нейтральной среде $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

Прибавление к воде кислот и щелочей изменяет концентрацию водородных и гидроксильных ионов, и равновесие смещается, но числовое значение $PP_{\text{H}_2\text{O}}$ остается постоянным.

В кислой среде концентрация ионов водорода изменяется в пределах от 10^{-1} до 10^{-7} , следовательно, рН меняется в интервале от 1 до 7, т. е. в кислой среде $\text{pH} < 7$.

В щелочной среде концентрация ионов гидроксила больше концентрации иона водорода $C_{\text{OH}^-} > C_{\text{H}^+}$ т. е. концентрация иона водорода C_{H^+} будет определена в пределах от 10^{-7} до 10^{-14} , а рН – от 7 до 14. Значит, в щелочной среде $\text{pH} > 7$.

Для определения реакции среды пользуются индикаторами: лакмусом, метилоранжем, фенолфталеином и т. д. Они изменяют свою окраску в зависимости от рН среды.

Точные определения рН среды производятся специальными приборами – рН-метрами.

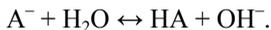
В водных растворах химическое равновесие диссоциации воды смещается в результате связывания растворенных веществ с водой $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Так, при наличии в воде соли, содержащей катион слабодиссоциирующего соединения K^+ , идет взаимодействие



с образованием слабодиссоциирующего основания KOH. Связывание ионов OH^- воды приводит к смещению химического равновесия воды вправо и накоплению в растворе ионов водорода H^+ , обуславливающих кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Соль, содержащая в растворе анион слабой кислоты A^- , связывает H^+ в слабодиссоциирующую кислоту HA



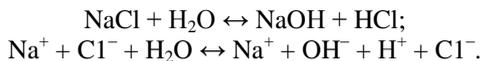
Накапливающиеся в растворе ионы OH^- создают щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

Обменную реакцию веществ с водой, сопровождающуюся изменением концентрации водородных ионов, называют *гидролизом*. Гидролизу подвергаются различные вещества: соли, карбиды, углеводы, белки, жиры и т. д. Гидролиз – широко распространенный процесс: разрушение горных пород обусловлено в значительной мере гидролизом составляющих их минералов – алюмосиликатов. На гидролизе основано получение мыла, осахаривание крахмала и много других производств.

Реакции гидролиза являются обратимыми и устанавливают новое состояние равновесия с рН-среды, отличающее от нейтрального.

Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят или ионы слабой кислоты, или ионы слабого основания. Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, гидролизу не подвергаются, так как ионы таких солей не могут образовывать с ионами воды слабодис-

социрующихся или труднорастворимых веществ. Так, например, в водном растворе NaCl существует ионное равновесие:

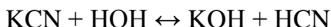


После сокращения получаем: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$.

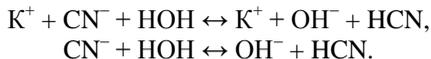
Поэтому для водных растворов таких солей, как NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ и др., pH = 7.

Различают три случая гидролиза солей:

1 Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (например, KCN, CH₃COOH, Na₂CO₃, K₂S). Их гидролиз обусловлен связыванием ионов водорода воды в слабодиссоциирующую кислоту, например:



в ионном виде:

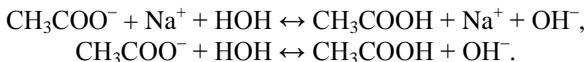


Ионы CN⁻ связываются ионами H⁺ воды в слабодиссоциированные молекулы HCN. Среда становится щелочной за счет накопления ионов OH⁻.

Аналогично протекает реакция с ацетатом натрия CH₃COONa:



или в ионном виде:



Гидролиз в данном случае сводится к связыванию ионов водорода анионами солей в слабодиссоциирующее соединение, поэтому соли этого вида гидролизуются по аниону.

Соли, содержащие многовалентные анионы Na₂CO₃, K₂S, Na₃PO₄, K₂SO₃, гидролизуются по стадиям



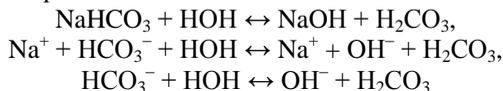
или в ионной форме:



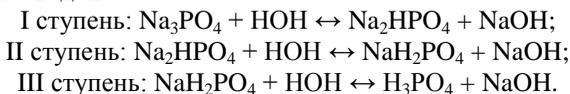


Ионы CO_3^{2-} связываются с ионами H^+ молекул воды с образованием ионов HCO_3^- , но не молекул H_2CO_3 . Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 .

Вторая стадия гидролиза этой соли:

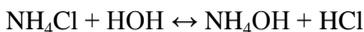


приводит к повышению щелочности среды так как в растворе накапливаются ионы OH^- . Примером ступенчатого гидролиза является также реакция фосфата натрия с водой:

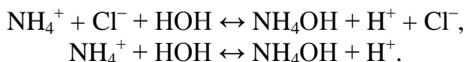


При гидролизе этого типа солей создается щелочная реакция среды $\text{pH} > 7$, а индикатор лакмус окрашивается в синий цвет.

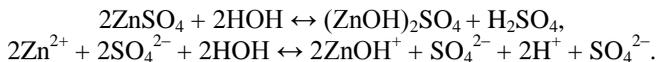
2 Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой (например, NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnCl_2 , CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), также подвергаются гидролизу. Гидролиз этих солей обусловлен связыванием ионов гидроксила воды в слабодиссоциирующее основание, например:



или в ионной форме:



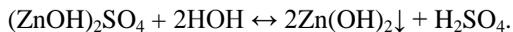
В растворе накапливаются избыточные ионы водорода, и pH раствора таких солей меньше семи ($\text{pH} < 7$), т. е. раствор кислый. Соли с многозарядными катионами гидролизуются ступенчато, так как в результате гидролиза образуется основная соль, а не свободное основание, например:



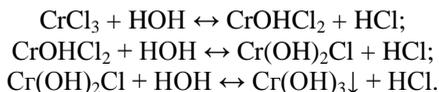
После сокращения получаем:



Только вторая ступень гидролиза дает основание:



Соли с трехзарядными катионами гидролизуются в три стадии:

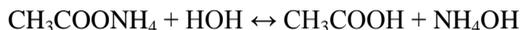


Реакция раствора таких солей будет кислой, $\text{pH} < 7$.

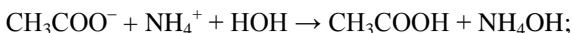
Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, связывают ионы OH^- молекул воды в слабодиссоциированные соединения NH_4OH или в сложные катионы типа ZnOH^+ , CrOH^{2+} и др. В таком случае считается, что соли гидролизуются по катиону. Легче всего проходит первая стадия гидролиза, вторая – труднее, третья – ничтожно мала.

3 Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой (например, Al_2S_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), легче других подвергаются гидролизу, так как их ионы одновременно связывают ионы H^+ и OH^- , сдвигая равновесие диссоциации воды в сторону образования новых ионов. В зависимости от зарядности катиона и аниона при гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, могут образоваться:

а) слабое основание и слабая кислота (если катион и анион однозарядны), например:



или в ионной форме



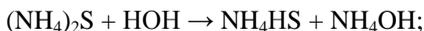
б) слабая кислота и основная соль (если катионы многозарядны), например:



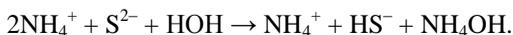
или в ионной форме



в) слабое основание и кислая соль (если анион многозарядный), например:

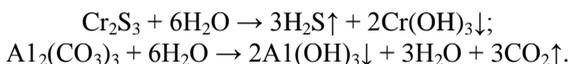


или в ионной форме



При гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, pH раствора может быть 7 (если образующиеся кислота и основание одинаковы по силе). Реакция раствора будет слабокислой, если кислота сильнее основания, или слабощелочной, если основание сильнее кислоты.

В большинстве случаев гидролиз является обратимым процессом, но некоторые из солей, образованных очень слабым основанием и очень слабой кислотой, подвергаются необратимому гидролизу. Примером могут служить реакции:



Данный процесс идет необратимо, потому что продукты гидролиза уходят из сферы реакции в виде осадков и газов. Соли данного вида гидролизуются по катиону и аниону.

Количественно гидролиз солей определяется степенью гидролиза как отношение числа гидролизованных молекул к общему числу молекул соли, имеющихся в растворе. Степень гидролиза выражается в долях и в процентах.

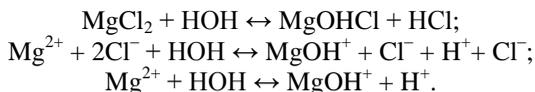
Степень гидролиза зависит от химической природы взятой соли, от ее концентрации и температуры. Для солей, подвергнувшихся ступенчатому гидролизу, наибольшая величина степени гидролиза – в первой стадии.

Гидролиз – процесс обратимый, поэтому он подчиняется закону действия масс. Изменяя концентрацию одного из компонентов, участвующих в равновесии, можно сместить это равновесие в определенном направлении.

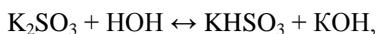
Степень гидролиза возрастает с увеличением количества воды и с повышением температуры. Эти же факторы повышают степень электролитической диссоциации.

Даже небольшие числовые значения степени гидролиза значительно изменяют реакцию среды. Так, 0,1 н. раствор Na_2CO_3 имеет степень гидролиза 2,9 %, а реакция среды в результате гидролиза изменяет pH от 7 до 10.

Добавление кислоты или щелочи приводит к уменьшению гидролиза. Прибавление кислоты к раствору соли MgCl_2 подавляет гидролиз этой соли:



Аналогичное действие оказывает добавленная щелочь к соли сильного основания и слабой кислоты:





Чем сильнее прибавляемые для смещения равновесия кислоты или щелочи, тем больше смещение равновесия влево.

Гидролиз солей усиливается при разбавлении их растворов водой и при повышении температуры (как любая химическая реакция). По этой причине некоторые соли существуют только в твердом состоянии или в концентрированных растворах, а многие соли разрушаются при нагревании их растворов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие		3
1	ПРЕДМЕТ И ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ	4
2	ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	8
2.1	Фундаментальные теории и законы химии	9
3	КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	17
4	СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	25
	4.1 Основные сведения о строении атома	25
	4.2 Квантово-механические принципы строения вещества	29
	4.3 Строение электронных орбиталей	34
	4.4 Периодическая система элементов Д.И. Менделеева и изменение их свойств	42
	4.5 Изменение свойств химических элементов	47
	4.6 Природа и условия образования химической связи	49
	4.7 Ковалентная связь	52
	4.8 Ионная связь	59
	4.9 Степень окисления элементов	61
	4.10 Металлическая связь	64
	4.11 Окислительно-восстановительные реакции	67
	4.12 Типы взаимодействия молекул	71
	4.13 Комплексные соединения	74
	4.14 Свойства веществ в различных состояниях	80
5	ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	86
	5.1 Энергетика химических процессов	87
	5.2 Основы термодимии	90
	5.3 Направление химических процессов	93
	5.4 Скорость химической реакции	97
	5.5 Химическое равновесие	106
	5.6 Скорость гетерогенных химических реакций	112
6	РАСТВОРЫ И ДРУГИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	116
	6.1 Дисперсные системы	116
	6.2 Растворы	120
	6.3 Осмотическое давление	124
	6.4 Давление пара растворов и фазовые превращения в растворах	125
	6.5 Электролитическая диссоциация	129
	6.6 Ионные реакции	136
	6.7 Гидролиз солей	141

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

145