

Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко

---

# Общая и неорганическая химия

## Часть I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, СТРОЕНИЕ АТОМА,  
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Школа имени А.Н.Колмогорова  
Издательство Московского университета  
2000

УДК 546  
ББК 24.1  
К 66

**Корнев Ю.М., Овчаренко В.П.**  
К 66      **Общая и неорганическая химия. Курс лекций. Часть I.**  
Основные понятия, строение атома, химическая связь. – М.:  
Школа имени А.Н.Колмогорова, Издательство Московского  
университета, 2000. – 60 с.

ISBN 5-211-04200-X

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, и читаемого учащимся химико-биологического отделения Школы имени А.Н.Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ.

Книга знакомит с основными классами неорганических соединений, их свойствами и способами получения.

ISBN 5-211-04200-X

© Ю.М.Корнев, В.П.Овчаренко, 1998 г.

© И.Н.Коровин – оформление, 2000 г.

## Основные понятия и определения

### 1.1. Строение вещества

Одним из основных понятий химии и других естественных наук является атом. Этот термин имеет давнее происхождение; он насчитывает уже около 2500 лет. Впервые понятие атома зародилось в Древней Греции, примерно в V в. до н. э. Основоположниками атомистического учения были древнегреческие философы Левкипп<sup>1</sup> и его ученик Демокрит. Именно они выдвинули идею о дискретном строении материи и ввели термин «АТОМ». Демокрит определял атом как наименьшую, далее неделимую, частицу материи.

Учение Демокрита не получило широкого распространения, и в течение большого исторического периода в химии (а во времена средневековья –

алхимии) господствовала теория Аристотеля (384 – 322 гг. до н. э.). Согласно учению Аристотеля, основными началами природы являются абстрактные «принципы»: холод, тепло, сухость и влажность, при комбинации которых образуются четыре основных «элемента-стихий»: земля, воздух, огонь и вода.

И только в начале XIX столетия английский ученый Джон Дальтон возвращается к атомам как наименьшим частицам материи и вводит в науку этот термин. Этому предшествовали работы таких замечательных ученых, как Р. Бойль (в книге «Химик-скептик» он нанес сокрушительный удар по представлениям алхимиков), Дж. Пристли и К. В. Шееле (открытие кислорода), Г. Кавендиш (открытие водорода), А. Л. Лавуазье (попытка составить первую таблицу простых веществ), М. В. Ломоносов (основные положения атомно-молекулярного учения, закон сохранения массы), Ж. Л. Пруст (закон постоянства состава) и многие другие.

Открытия в области физики, сделанные в конце XIX – первой трети XX столетий, заставили ученых совершенно иначе смотреть на атомно-молекулярное учение. Оказалось, что атом обладает сложным строением и не является наименьшей частицей материи.

Здесь мы не будем приводить устаревшее определение этого понятия, а сразу дадим формулировку, базирующуюся на современных представлениях.

---

<sup>1</sup> Левкипп (Λεῦκιππος) – древнегреч. философ. О жизни Левкиппа практически ничего не известно.

**Атом** (греч. ατομοζ – неделимый) – это наименьшая частица химического элемента, способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем его свойств. Атом представляет собой электронейтральную микросистему, состоящую из положительно заряженного ядра и соответствующего числа электронов.

**Химический элемент** – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химический элемент – это понятие, а не материальная частица. Это не атом, а совокупность атомов, характеризующихся определенным признаком – одинаковым зарядом ядра.

**Электрон** [др.греч. ηλεκτρον – янтарь (хорошо электризуется при трении)] – стабильная элементарная частица, имеющая массу покоя, равную  $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 5,486 \cdot 10^{-4} \text{ а. е. м.}^2$ , и несущая элементарный отрицательный заряд, равный  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ .

В химии и в физике при решении многих задач заряд электрона принимают за  $-1$  и заряды всех остальных частиц выражают в этих единицах. Электроны входят в состав всех атомов.

**Протон** (греч. πρωτοσ – первый) – элементарная частица, являющаяся составной частью ядер атомов всех химических элементов, обладает массой покоя  $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,007 \text{ а. е. м.}$  и элементарным положительным электрическим зарядом, равным по величине заряду электрона, т. е.  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ .

Число протонов в ядре определяет порядковый номер химического элемента.

**Нейтрон** (лат. *neutrum* – ни то, ни другое) – электрически нейтральная элементарная частица с массой покоя, несколько превышающей массу покоя протона  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,009 \text{ а. е. м.}$

Наряду с протоном нейтрон входит в состав всех атомных ядер (за исключением ядра изотопа водорода  $^1\text{H}$ , представляющего собой один протон).

**Таблица 1**  
Некоторые характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома

Элементарная частица	Обозначение	Масса		Электрический заряд	
		в ед. СИ(кг)	в а. е. м.	в Кл	в зарядах электрона
Электрон	$e^-$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$5,468 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$-1$

<sup>2</sup> а. е. м. – атомная единица массы, см. ниже.

Протон	$p$	$1,672 \cdot 10^{-27}$	1,007	$1,6 \cdot 10^{-19}$	1
Нейтрон	$n$	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,009	0	0

Обобщающее (групповое) название протонов и нейтронов – *нуклоны*.

**Массовое число** – общее число нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре.

Ядро атома состоит из протонов, число которых равно порядковому номеру элемента ( $Z$ ), и нейтронов ( $N$ ).  $A = Z + N$ , где  $A$  – массовое число.

**Нуклиды** (лат. *nucleus* – ядро) – общее название атомных ядер, характеризуются определенным числом протонов и нейтронов (величиной положительного заряда и массовым числом).

Для того чтобы указать химический элемент, достаточно назвать только одну величину – заряд ядра, т.е. порядковый номер элемента в Периодической системе. Для определения нуклида этого недостаточно – надо указать также и его массовое число.

Иногда, не совсем точно, понятие «нуклид» относят не к самому ядру, а ко всему атому.

**Изотопы** (греч.  $\text{ισο}\zeta$  – одинаковый +  $\text{τοπο}\zeta$  – место) – нуклиды, имеющие одинаковое число протонов, но различающиеся массовыми числами.

Изотопы – нуклиды, занимающие одно и то же место в Периодической системе, т.е. атомы одного и того же химического элемента.

Например:  ${}_{11}^{22}\text{Na}$ ,  ${}_{11}^{23}\text{Na}$ ,  ${}_{11}^{24}\text{Na}$  – изотопы натрия.

**Изобары** (греч.  $\text{ι}\zeta\omicron$  – равный +  $\beta\alpha\rho\omicron\varsigma$  – вес) – нуклиды, имеющие одинаковые массовые числа, но различное число протонов (т.е. относящиеся к различным химическим элементам), например,  ${}^{90}\text{Sr}$ ,  ${}^{90}\text{Y}$ ,  ${}^{90}\text{Zr}$ .

**Изотоны** – нуклиды с одинаковым числом нейтронов.

Довольно долго химики не делали четкого различия между атомами и молекулами простых веществ. В 1811 г. А. Авогадро предложил гипотезу, которая позволяла однозначно определить эти понятия, однако современники ее не оценили, и она получила признание только в 1860 г., после состоявшегося в Карлсруэ (Германия) первого международного съезда химиков, когда молекула стала пониматься как мельчайшая частица вещества, участвующая в его химических превращениях. По мере развития естественных наук определение молекулы претерпело некоторые изменения.

**Молекула** (уменьшительное от лат. *moles* – масса) – это наименьшая частица вещества, определяющая его свойства. Состоит из атомов одного или различных химических элементов и существует как единая система атомных ядер и электронов. В случае одноатомных молекул (например, благородных газов) понятия атома и молекулы совпадают.

Атомы удерживаются в молекуле с помощью химических связей.

В химии, кроме атомов и молекул, приходится рассматривать и другие структурные единицы: ионы и радикалы.

**Ионы** (греч.  $\iota\omicron\nu$  – идущий) – электрически *заряженные* частицы, образовавшиеся из атомов (или атомных групп) в результате присоединения или потери электронов.

Положительно заряженные ионы называются *катионами* (греч.  $\kappa\alpha\tau\alpha$  – вниз + ион), отрицательно заряженные – *анионами* (греч.  $\alpha\nu\alpha$  – вверх + ион).

Например,  $K^+$  – катион калия,  $Fe^{2+}$  – катион железа,  $NH_4^+$  – катион аммония,  $Cl^-$  – анион хлора (хлорид-анион),  $S^{2-}$  – анион серы (сульфид-анион),  $SO_4^{2-}$  – сульфат-анион.

**Радикалы** (лат. *radicalis* – коренной) – частицы (атомы или группы атомов) с неспаренными электронами.

Они обладают высокой реакционной способностью. Например,  $H\cdot$  – радикал водорода,  $Cl\cdot$  – радикал хлора,  $\cdot CH_3$  – радикал-метил. В то же время парамагнитные молекулы, например,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ , имеющие неспаренные электроны, не являются радикалами.

**Простое вещество** – вещество, состоящее из атомов одного химического элемента.

Простое вещество – это форма существования химического элемента. Многие элементы могут существовать в виде нескольких простых веществ, например, углерод (графит, алмаз, карбин, фуллерены), фосфор (белый, красный, черный), кислород (озон, кислород).

Известно около 400 простых веществ.

**Аллотропия** (греч.  $\alpha\lambda\lambda\omicron\sigma$  – другой +  $\tau\rho\omicron\lambda\epsilon$  – поворот) – способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся количеством атомов в молекуле (например,  $O_2$  и  $O_3$ ) или разной структурой кристаллов (графит и алмаз).

**Полиморфизм** (греч.  $\text{πολυμορφος}$  – многообразный) – способность твердых веществ существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и различными же свойствами. Такие формы называются полиморфными модификациями.

Например,  $FeS_2$  может образовывать два вещества с различными кристаллическими структурами (полиморфные модификации): одно называется пирит, а другое – марказит. Являются ли эти вещества аллотропными модификациями? Не являются.

Аллотропия относится только к простым веществам и рассматривает как различие в составе их молекул, так и различие в строении кристаллических решеток. Если речь идет о различии в строении кристаллических решеток простых веществ, то понятия *полиморфизм* и

аллотропия совпадают, например, о графите и алмазе можно сказать, что это аллотропные формы, а можно – полиморфные формы.

*Возможность образования двух и более видов молекул, содержащих различное число атомов*

**Кислород.** Образует две аллотропные формы:  $O_2$  и  $O_3$  – озон. Они различаются как по физическим, так и по химическим свойствам.

Кислород  $O_2$  – бесцветный газ, без запаха. Озон  $O_3$  – газ голубого цвета с характерным запахом (даже свое название он получил от греч.  $\omega\zeta\epsilon\iota\nu$  (*ozein*) – пахнуть).

В жидком и твердом состояниях кислород окрашен в бледно-голубой цвет. Озон в жидком состоянии интенсивно окрашен в фиолетовый цвет, в твердом состоянии имеет черно-фиолетовый цвет.

Кислород парамагнитен, озон диамагнитен.

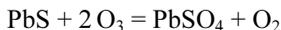
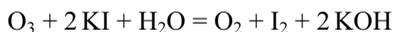
**Таблица 2**

*Температуры фазовых переходов  $O_2$  и  $O_3$*

	$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	плотность, г/см <sup>3</sup>
$O_2$	-182,8	-218,2	ж. 1,14
$O_3$	-112	-193	ж. 1,51

По химической активности кислород и озон резко различаются. Озон более реакционноспособен, чем кислород, и проявляет более сильные окислительные свойства.

Несмотря на то, что кислород взаимодействует почти со всеми элементами в свободном виде, во многих случаях эти реакции протекают только при повышенной температуре. Озон же реагирует со многими веществами в таких условиях, когда кислород остается инертным, например,



Озон окисляет ртуть и серебро в оксиды.

**Фосфор.** Известны две аллотропные формы фосфора: белая и красная. Белый фосфор состоит из тетраэдрических молекул  $P_4$ . Красный фосфор можно рассматривать как полимерные молекулы P. Безусловно, в твердом состоянии эти модификации отличаются и строением кристаллических решеток, и физическими свойствами.

Все аллотропные формы фосфора также проявляют значительное различие и в химических свойствах, которые, прежде всего, заключаются в их различной реакционной способности. Белый фосфор – более активная, а красный – менее активная формы.

Белый фосфор медленно окисляется на воздухе уже при обычной температуре (чем обусловлено свечение белого фосфора), в то время как красный устойчив на воздухе и загорается только при нагревании.

*Образование различных кристаллических решеток*

Этот случай аллотропии можно рассматривать также и как полиморфизм простых веществ.

**Углерод.** Для углерода известно несколько аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерены.

Графит и алмаз образуют атомные кристаллические решетки, различающиеся по строению. Эти два вещества резко различаются и по своим физическим свойствам: алмаз бесцветный, прозрачный, графит черно-серого цвета, непрозрачный, алмаз – самое твердое вещество, графит – мягкий, алмаз не проводит электрический ток, графит проводит электрический ток. При обычных условиях алмаз является метастабильной (менее устойчивой) формой. При нагревании алмаза ( $t > 1000^\circ\text{C}$ ) он необратимо переходит в графит. Переход графита в алмаз протекает при более высокой температуре и обязательно при очень высоком давлении.

**Олово.** Хорошо известны две аллотропные формы олова – серое и белое.

Серое олово ( $\alpha$ -олово) существует при температуре ниже  $13,2^\circ\text{C}$ , проявляет полупроводниковые свойства, очень хрупкое вещество с плотностью  $5,846 \text{ г/см}^3$ .

Белое олово ( $\beta$ -олово) – по физическим свойствам типичный металл серебристо-белого цвета, хорошо проводит тепло и электрический ток, пластичный, плотность  $7,295 \text{ г/см}^3$  устойчиво в интервале температур  $13,2 - 173^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры  $\beta$ -олово переходит в другую модификацию –  $\delta$ -олово, которое имеет другое строение кристаллической решетки и плотность  $6,54 \text{ г/см}^3$ .

Многие полиморфные (или аллотропные) модификации могут находиться в метастабильном состоянии, т.е. существовать продолжительное время при условиях для них не характерных («в чужой области»).

Например, белое олово может переохлаждаться и существовать продолжительное время при температуре ниже  $13,2^\circ\text{C}$ , однако его состояние при этих условиях неустойчиво, поэтому механические повреждения, резкое сотрясение и т.п. могут вызвать резкий переход в  $\alpha$ -форму. Это хорошо известное явление называли «оловянной чумой». Примеси также оказывают существенное влияние на переход из одной формы в другую. Например, незначительная примесь висмута практически предотвращает переход белого олова в серое, а добавка алюминия, наоборот, ускоряет этот переход.

Для каждой аллотропной (или полиморфной) формы существует свой определенный интервал температур и давлений, где эта модификация устойчива. Например, при температурах до  $95,6^\circ\text{C}$  устойчива ромбическая сера ( $\alpha$ -форма), а при более высокой температуре – моноклинная ( $\beta$ -форма). Эти две аллотропные формы отличаются друг от друга строением кристаллических решеток.

**Сложное вещество**, или соединение – вещество, состоящее из атомов разных химических элементов.

**Изоморфизм** (греч. ιζο – равный, подобный + μορφε – форма) – способность сходных по составу веществ образовывать смешанные кристаллы, в которых близкие по размеру атомы, ионы или атомные группировки случайным образом замещают друг друга.

Например, в кристаллах алюмокалиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  ионы калия могут быть замещены ионами рубидия или аммония, а ионы  $Al^{3+}$  ионами  $Cr^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ . В этом случае говорят, что катионы калия изоморфны катионам рубидия или аммония, а катионы алюминия изоморфны катионам хрома или железа.

## 1.2. Количественные соотношения в химии

Массы атомов и молекул очень малы, и использовать для численного выражения их величин общепринятую единицу измерения – килограмм – неудобно. Поэтому для выражения масс атомов и молекул используют другую единицу измерения – атомную единицу массы (а. е. м.).

**Атомная единица массы** (а. е. м.) – единица измерения масс атомов, молекул и элементарных частиц.

За атомную единицу массы принята  $1/12$  массы нуклида углерода  $^{12}C$ . Масса этого нуклида в единицах СИ равна  $1,9927 \cdot 10^{-26}$  кг.

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1}{12} m_c = \frac{1,9927 \cdot 10^{-26}}{12} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

**Относительная атомная масса** (устаревший термин – атомный вес) – масса атома, выраженная в атомных единицах массы (а. е. м.). Обозначается  $A_r$ .

Большинство природных химических элементов представляют собой смесь изотопов. Поэтому за относительную атомную массу элемента принимают среднее значение относительной атомной массы природной смеси его изотопов с учетом их содержания в земных условиях. Именно эти значения и приведены в Периодической системе.

Например, кислород имеет три изотопа  $^{16}O$ ,  $^{17}O$  и  $^{18}O$ , их атомные массы и содержание в природной смеси приведены в таблице 3.

**Таблица 3**  
*Изотопный состав кислорода в природной смеси*

Изотоп	Содержание в природной смеси, атомн. % $n_i$	Атомная масса изотопа а. е. м. $A_{r,i}$
$^{16}O$	99,759	15,995

$^{17}\text{O}$	0,037	16,999
$^{18}\text{O}$	0,204	17,999

Среднее значение атомной массы с учетом вклада каждого изотопа вычисляется по следующей формуле:

$$A_r = \sum A_{r,i} \cdot n_i,$$

где  $A_{r,j}$  – атомные массы соответствующих изотопов,  $n_i$  – содержание их в природной смеси (в мольных долях). Подставляя в эту формулу соответствующие значения из таблицы 3 для атомной массы кислорода, получим:

$$\begin{aligned} A_r &= 15,995 \cdot 0,99759 + 16,999 \cdot 0,00037 + 17,999 \cdot 0,0024 = \\ &= 15,999 \text{ а. е. м.} \end{aligned}$$

Обратите внимание на то, что атомная масса и массовое число – совершенно различные понятия: первое – масса атома, выраженная в а. е. м., а второе – число нуклонов в ядре. Атомная масса – дробная величина (имеет целое значение только для изотопа  $^{12}\text{C}$ ), в отличие от массового числа, которое является всегда целым.

Численно эти величины очень близки; например, для водорода атомная масса равна 1,0078, а массовое число равно 1, для гелия атомная масса равна 4,0026, а массовое число – 4.

Относительные атомные массы имеют дробные значения по следующим причинам:

1) большинство элементов, существующих в природе, представляют смесь нескольких изотопов, и в Периодической системе указывается среднее значение относительной атомной массы смеси природного изотопного состава.

2) для моноизотопных элементов (например,  $^{23}\text{Na}$ ) это значение будет также дробным, т. к. масса нуклонов, выраженная в а. е. м., не является целым числом (см. табл. 3) и при образовании ядра часть массы нуклонов переходит в энергию, в соответствии с уравнением  $E_{\text{связи}} = \Delta m \cdot c^2$ , где  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с – скорость света в вакууме.

При образовании любой связи всегда выделяется энергия, на что и расходуется часть массы связывающихся частиц. В случае образования химических связей эта величина очень мала, поэтому изменением массы здесь пренебрегают и считают, что масса образовавшейся частицы равна сумме масс частиц, участвующих в ее образовании. При образовании же ядра выделяется очень большая энергия, и «дефект массы» хорошо заметен.

**Молекулярная масса** – масса молекулы, выраженная в а. е. м. Масса молекулы практически равна сумме относительных атомных масс входящих в нее атомов.

Если же вещество состоит не из молекул, а, например, из ионов (NaCl), или является олигомером  $[(H_2O)_n]$ , то относительную молекулярную массу указывают для формульной единицы вещества. Под формульной единицей вещества следует понимать химический состав наименьшего количества данного вещества.

**Моль** – единица измерения количества вещества. Обозначается  $\nu$ . 1 моль – это такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}C$ , а именно –

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \text{ – число Авогадро.}$$

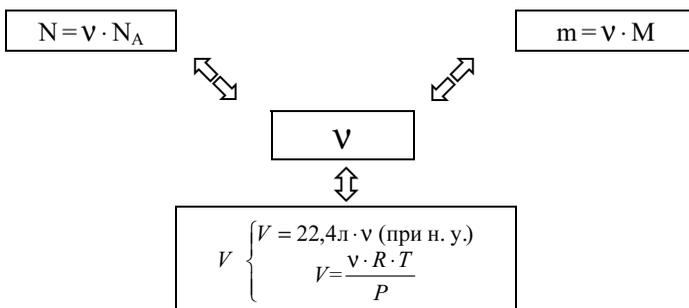
**Молярная масса** вещества ( $M$ ) равна отношению массы этого вещества ( $m$ ) к его количеству ( $\nu$ ):

$$M = \frac{m}{\nu}.$$

Прежнее определение: масса одного моля вещества, *численно* равна его молекулярной массе, но выражается в единицах г/моль. Возможно, оно, на первых порах, облегчит решение расчетных задач.

Обратите внимание на различие в понятиях: «молярная масса» и «молекулярная масса», похожих по звучанию, но относящихся к разному числу объектов: первое – это масса одного моля вещества (т.е. масса  $6,022 \cdot 10^{23}$  молекул), а второе – масса одной молекулы, и выражены они в разных единицах – г/моль и а. е. м. соответственно.

Понятие «количество вещества» и, соответственно, единица его измерения – моль используются в большинстве химических расчетов. Эта величина однозначно связана с массой, числом структурных единиц и объемом (если это газ или пары) вещества. Если задано количество вещества, то эти величины легко рассчитать.



**Массовая доля** вещества А в системе – отношение его массы к массе всей системы (часто эту величину выражают в %):

$$\omega_A = \frac{m_A}{m} \times 100\%$$

Все задачи, связанные с расчетами по массовым долям, следует решать, используя эту формулу. Чтобы избежать досадных технических ошибок, рекомендуем при проведении расчетов сразу же % перевести в доли.

**Объемная доля** компонента – отношение объема компонента к объему всей системы:

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_{\text{системы}}}$$

**Молярная доля** компонента – отношение количества вещества (моль) компонента А к общему количеству молей всех компонентов системы:

$$\lambda_A = \frac{v_A}{v_{\text{системы}}}$$

**Закон сохранения энергии** – *энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но отдельные ее виды могут переходить друг в друга по строго определенным эквивалентным соотношениям.*

Так, если энергия химических связей в продуктах реакции больше, чем в реагентах, то освобожденная энергия выделяется в виде тепла, света, либо за счет нее произойдет работа (например, взрыв или движение поршня).

**Закон сохранения массы** (М.В. Ломоносов, 1748 г.) – *масса всех веществ, вступивших в реакцию, равна массе всех продуктов реакции.*

С точки зрения атомно-молекулярного учения закон сохранения массы объясняется так: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка. Так как число атомов до реакции и после остается неизменным, то их общая масса также не изменяется.

На основании этого закона проводятся все расчеты по уравнениям химических реакций.

**Закон постоянства состава** (Пруст, 1806 г.) – *каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав.*

Как следствие из этого закона вытекает, что состав химического соединения не зависит от способа его получения.

Вещества, состав которых подчиняется этому закону, получили название *дальтонида*. Вещества, состав которых зависит от способа получения, называются *бертоллидами* (например, оксиды переходных металлов).

**Закон кратных отношений** (Дальтон) – *если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же массовым количеством другого, относятся между собой как небольшие целые числа.*

**Закон Авогадро** (1811 г.) – в равных объемах различных идеальных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

### Следствия из закона Авогадро

1°. 1 моль любого идеального газа при одинаковых условиях (температуре и давлении) занимает один и тот же объем.

При нормальных условиях (н. у.):

-  $t = 0^\circ\text{C}$  ( $T = 273\text{ K}$ )

-  $p = 101325\text{ Па} = 101,325\text{ кПа} = 1\text{ атм} = 760\text{ мм рт. ст.}$

- молярный объем любого идеального газа равен  $22,4\text{ л/моль}$  ( $22,4 \cdot 10^{-2}\text{ м}^3$ ).

2°. Плотности идеальных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) прямо пропорциональны их молярным массам:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\nu M}{V} = \text{const} \cdot M,$$

т. к. из закона Авогадро следует, что при одинаковых условиях ( $p$  и  $t$ ) для любых идеальных газов отношение  $\nu/V = \text{const}$ .

Для газов вводят понятие относительной плотности одного газа по другому.  $D_A(X)$  – относительная плотность газа  $X$  по газу  $A$ :

$$D_A(X) = \frac{\rho_X}{\rho_A} = \frac{M_X}{M_A} \quad \text{при } p_X = p_A \text{ и } t_X = t_A.$$

## 1.3. Химические символы и формулы

В химии, как и в каждой науке, есть своя система условных знаков, знание которой необходимо для понимания этого предмета.

Химическая символика – это своеобразный алфавит, с помощью которого записывают «слова» – формулы соединений и «фразы» – уравнения химических реакций, в той или иной мере отражающие реально происходящие процессы.

Еще в средневековье известные тогда химические элементы обозначали условными символами, такими же, какие использовали для обозначения небесных тел. Дело в том, что, по представлениям алхимиков, каждому из известных в то время элементов соответствовало свое небесное тело.

Некоторые представления алхимиков отражены в стихотворной форме:

*Семь металлов создал свет –  
По числу семи планет.  
Дал нам космос на добро:  
Медь, железо, серебро,  
Злато, олово, свинец,  
Сын мой, сера – их отец.*

*И спеши, мой сын, узнать:  
Всем им ртуть – родная мать.*

Обозначения небесных тел и «соответствующих» им химических элементов, принятые в средние века, представлены в таблице 4.

Таблица 4

*Символы химических элементов, принятые в средние века*

Элемент	Золото	Серебро	Железо	Медь	Ртуть	Свинец	Олово
Небесное тело	Солнце	Луна	Марс	Венера	Меркурий	Сатурн	Юпитер
Символ							

Безусловно, такие символы для обозначения химических элементов были не очень удобны. Более того, к 1800 году было известно около 34 химических элементов (правда, некоторые еще не были выделены как простые вещества, а были известны преимущественно в виде оксидов), и использование подобной символики стало невозможным.

Д. Дальтон предложил другие обозначения химических элементов, ниже приведены некоторые примеры этой символики:

Таблица 5

*Символы химических элементов, предложенные Д. Дальтоном*

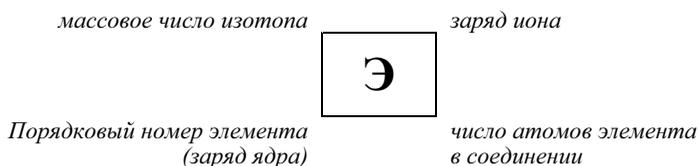
Водород	Азот	Углерод	Кислород	Сера	Фосфор	Железо	Медь	Свинец
								

Как видно из этих примеров, в некоторых случаях Дальтон использовал начальные буквы английских названий элементов (например: железо – *Iron*, медь – *Copper*, свинец – *Lead*), обведенные кружком. Известный шведский химик XIX столетия Йенс Якоб Берцелиус, внесший большой вклад в разработку атомистической теории Дальтона, предложил совершенно новую символику для обозначения химических элементов. Он решил, что каждому химическому элементу должен соответствовать свой особый знак, который одновременно был бы и символом химического элемента и обозначал бы один атом. В качестве такого символа было предложено использовать начальную букву латинского названия элемента (например, водород – *Hydrogenium* – символ H, сера – *Sulfur* – S и т. п.). В тех случаях, когда названия двух элементов начинаются с одной и той же буквы, добавлялась вторая буква, входящая в название этого элемента, например, C – углерод, Cu – медь, Cd – кадмий. Так появились символы химических элементов, которыми пользуются во всем мире и поныне.

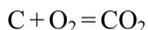
Некоторые элементы (например, железо, золото, свинец) известны с глубокой древности, и их названия имеют историческое происхождение.

В основу названий элементов, открытых за последние 300 лет, были положены различные принципы: по минералу, из которого впервые был выделен этот элемент, например, **бериллий** (по названию минерала – берилла), по названию страны – родины первооткрывателя, например, **германий** (нем. химик К. Винклер) в честь Германии, по некоторым свойствам, например, **хлор** (от греч.  $\chi\lambda\omega\rho\omicron\varsigma$  – зеленый), **фосфор** (от греч.  $\phi\omega\varsigma$  – свет,  $\phi\epsilon\rho\omega$  – несусь). Искусственные элементы получили свои названия в честь известных ученых, например, менделевий, эйнштейний.

Если символ химического элемента мысленно вписать в квадрат, то углы этого квадрата используют, при необходимости, для дополнительной информации:



С помощью химических символов элементов записывают химические формулы веществ. Например, формула серной кислоты  $H_2SO_4$  показывает, что молекула этого соединения состоит из двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода. Используя химические формулы, записывают уравнения химических реакций, например:



В левую часть уравнения записывают вещества, вступающие в химическую реакцию (исходные вещества), а в правую – вещества, образующиеся в результате реакции (продукты реакции), причем число атомов каждого элемента в левой части уравнения должно быть равно числу атомов этого элемента в правой части (закон сохранения массы веществ).

Любая химическая формула – это условная запись, которая несет определенную информацию о данном веществе, и в зависимости от того, какую информацию хотят сообщить, пользуются различными формулами.

**1°. Молекулярная формула** (или брутто-формула) отражает только качественный и количественный состав соединения, т. е. показывает, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав данного вещества, и ничего не говорит о его строении, например:



**2°. Графическая формула** (ее ошибочно часто называют структурной формулой) дает дополнительную информацию: кроме качественного и количественного состава она показывает, в какой последовательности

атомы связаны друг с другом, а также указывает кратности связей (простая, двойная, тройная):



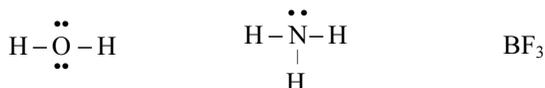
Однако эти формулы ничего не говорят о структуре молекул, т. е. не отражают относительное расположение атомов в пространстве.

**3°. Электронная формула** несет дополнительную информацию по сравнению с графической (хотя, по сути, очень на нее похожа) – показывает, какие из валентных электронов участвуют в образовании связей, а также наличие неспаренных электронов и неподеленных электронных пар:



**4°. Структурная формула** изображается в масштабе, в соответствующей проекции, дающей объемное представление о молекуле и показывает относительное расположение атомов в пространстве. При необходимости к структурным формулам прилагаются таблицы, в которых указывают длины связей (расстояния между центрами связанных атомов) и валентные углы (углы между связями).

**5°. Возможно использование и других вариантов формул для передачи соответствующей информации о молекуле или облегчающих восприятие информации, например**



показывает наличие свободной орбитали

### Задачи с разбором

**1.** Сколько атомов водорода содержится в 1 л водорода при н. у.?

*Решение.* Т. к. 1 моль любого идеального газа занимает при н. у. 22,4 л, то в 1 л водорода (мы можем считать его приближенно идеальным газом)

будет содержаться  $\frac{1}{22,4} = 0,045$  моль молекул водорода. Каждая молекула

водорода состоит из двух атомов, значит, количество атомов в два раза больше:  $2 \cdot 0,045 = 0,09$  моль. Чтобы найти, сколько атомов находится в этом количестве вещества, умножим его на число Авогадро:

$$0,09 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 5,4 \cdot 10^{22} \text{ штук.}$$

**2. Какова масса 1 молекулы NaOH?**

*Решение.* Рассчитаем сначала молекулярную массу NaOH в единицах а. е. м., исходя из значений атомных масс натрия, кислорода и водорода.

$$M_r(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ а. е. м.}$$

А теперь переведем в единицы СИ:

$$40 \cdot 1,6606 \cdot 10^{-27} = 6,64 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

**3. Какая энергия выделяется при образовании атома гелия из элементарных частиц?**

*Решение.* Атомная масса гелия 4,0026 а. е. м. Рассчитаем суммарную массу элементарных частиц, составляющих гелий:

$$2m_p + 2m_n + 2m_e = 2(1,007 + 1,009 + 5,5 \cdot 10^{-4}) = 4,0331 \text{ а. е. м.}$$

Дефект массы составляет

$$4,0331 - 4,0026 = 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ а. е. м.}$$

или

$$3,05 \cdot 10^{-2} \cdot 1,6606 \cdot 10^{-27} = 5,1 \cdot 10^{-29} \text{ кг.}$$

$$E = \Delta mc^2 = 5,1 \cdot 10^{-29} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж.}$$

**4. А г CaO растворили в избытке воды массой В г. Выразите массовую долю вещества в полученном растворе.**

*Решение.* Для решения этой задачи необходимо помнить, что при растворении оксида кальция в воде происходит реакция  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ , поэтому растворенным веществом будет гидроксид кальция.

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} (\times 100\%).$$

Массу вещества найдем по уравнению реакции:

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot \frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = 74 \cdot \frac{A}{56} = 1,32A.$$

Масса раствора складывается из массы веществ, образовавших этот раствор (поскольку в результате реакции не выпадает осадок и не выделяется газ, ничего вычитать не требуется)  $A + B$ . Таким образом,  $\omega = \frac{1,32A}{A + B} (\times 100\%)$ .

**5. Смешали 11,2 л хлора и 22,4 л водорода. Найдите объемные доли газов в смеси после прохождения реакции.**

*Решение.* Протекает реакция  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$ . Так как объемы газов пропорциональны их количествам веществ, то 1 объем водорода будет реагировать с 1 объемом хлора, при этом образуются 2 объема

хлороводорода. Хлор в недостатке, он прореагирует полностью; 11,2 л водорода вступит в реакцию и еще 11,2 л останется. Хлороводорода получится  $2 \cdot 11,2 = 22,4$  л.

Суммарный объем системы  $11,2 + 22,4 = 33,6$  л. Объемная доля водорода  $11,2/33,6 = 0,33$  (33%), хлороводорода  $22,4/33,6 = 0,67$  (67%), или  $100 - 33 = 67\%$ .

**6.** В сплаве содержится 40 % К и 60 % Na. Найдите мольные доли компонентов.

*Решение.*  $M(\text{K}) = 39$ ,  $M(\text{Na}) = 23$ . Если в 100 г сплава содержится 40 г К, то это составляет  $40/39 = 1,03$  моль. 60 г натрия – это  $60/23 = 2,61$  моль. Общее количество вещества в 100 г сплава  $1,03 + 2,61 = 3,64$  моль. Отсюда мольные доли: калия  $1,03/3,64 = 0,28$  (28%), натрия  $2,61/3,64 = 0,72$  (72%), или  $100 - 28 = 72\%$ .

**7.** Соединение углерода с водородом содержит 75 % углерода по массе. Найдите формулу этого соединения.

*Решение.* Напишем формулу в общем виде:  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Масса углерода в молекуле этого вещества пропорциональна  $12x$ , водорода –  $y$ . Т. к. массовая доля углерода 75%, получаем:  $12x : y = 75 : 25$ , отсюда  $x : y = 6,25 : 25 = 1 : 4$ . Искомая формула  $\text{CH}_4$ .

**8.** Плотность газа по воздуху 0,55. Что это за газ?

*Решение.* Средняя молярная масса воздуха 29. Чтобы найти молярную массу газа, умножим 29 на плотность газа:  $29 \cdot 0,55 = 16$ . Эта молярная масса соответствует метану  $\text{CH}_4$ , других вариантов нет.

### Задачи для решения

**1.** Суммарный заряд какого количества электронов составляет 1 Кл? Какова масса 1 моль электронов?

**2.** Сколько атомов водорода содержится в 3 л воды а) при 20°C и 1 атм; б) при 150°C и 1 атм?

**3.** Какая энергия выделится при образовании из элементарных частиц 1 моль нуклидов  $^{16}\text{O}$ ?

**4.** В избытке воды объемом 1 л растворили  $x$  г калия. Какова массовая доля вещества в полученном растворе?

**5.** 16,8 л хлороводорода и 5,6 л бромоводорода растворили в 100 мл воды. Найдите массовые доли веществ в растворе.

**6.** При 2000°C степень термической диссоциации (т. е. мольная доля молекул, распавшихся под действием тепла) воды составляет около 2%. Рассчитайте мольные и объемные доли всех компонентов в равновесной смеси при этой температуре.

7. Рассчитайте массовую долю спирта в водном растворе с объемной долей 40%, если плотность спирта (при 20°C) 0,79 г/мл.

8. Слили два раствора: 10 г 20% хлорида бария и 20 г 10% сульфата калия. Найдите массовые доли всех растворенных веществ.

9. В соединении азота с водородом содержится 87,5% азота по массе. Найдите формулу этого соединения.

10. Некий газ имеет плотность по водороду 8,5. Что это за газ?

11. Изобразите графические формулы азота, оксида железа (III), фосфорной кислоты.

## Строение атома

### 2.1. Ранние модели атома

Изучение прохождения электрического тока через различные среды (газы, растворы, расплавы), проводившееся в прошлом столетии, дало первые экспериментальные факты, натолкнувшие на мысль о сложном строении атома.

В 30-х годах XIX века английский физик Майкл Фарадей установил, что электрохимические процессы характеризуются определенными соотношениями, которые указывают на то, что электрические заряды, так же как и материя, имеют дискретный характер, и существует некий минимальный заряд.

Эксперименты с газоразрядными трубками, проведенные во второй половине прошлого века, с очевидностью показали, что в состав атомов должны входить отрицательно заряженные частицы, которые впоследствии были названы электронами<sup>3</sup>. Эти опыты с разреженными газами имели достаточно простое оформление. В стеклянную трубку впаивали два электрода, затем трубку вакуумировали до давления примерно 10 мм рт. ст. (0,013 Па). На электроды подавали высокое напряжение (несколько киловольт) и по свечению стенок трубки и остаточных газов наблюдали поток частиц, которые перемещались от отрицательного электрода к положительному. Если на пути этого пучка устанавливали какое-либо препятствие, например, вертушку, то она начинала вращаться, указывая, что частицы имеют конечную массу. Если газоразрядную трубку помещали между пластинами плоского конденсатора, то поток частиц отклонялся к одной из них, а именно к той, которая заряжена положительно, что говорило об отрицательном заряде частиц.

В 1896 году Анри Беккерель, работая с соединениями урана, открыл явление радиоактивности – самопроизвольного распада атомов одного элемента и превращения их в атомы другого химического элемента. При этом было обнаружено, что такие превращения сопровождаются испусканием невидимых глазом излучений.

Несколько позже супруги Пьер Кюри и Мария Склодовская-Кюри обнаружили, что невидимое излучение испускают не только соединения

---

<sup>3</sup> Электрон был первой из открытых элементарных частиц. В 1874 г. Дж. Дж. Стоней предположил, что электрический ток представляет собой поток отрицательно заряженных частиц, названных им электронами. Однако приоритет открытия электрона почти повсеместно признается за Дж. Дж. Томсоном, который экспериментально доказал наличие электрона и определил отношение его заряда к массе.

урана, но и другие вещества. В результате кропотливой работы ими были открыты два новых химических элемента, которые были названы “радий” и “полоний”.

В 1899 г. Резерфорд обнаружил, что радиоактивные элементы испускают два вида излучений, которые он назвал  $\alpha$ - и  $\beta$ -лучи. Позже было установлено, что радиоактивные вещества могут испускать три вида излучений:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .  $\alpha$ -излучение представляет собой поток ядер атомов гелия и, соответственно,  $\alpha$ -частицы имеют массу 4 а. е. м. и электрический заряд +2,  $\beta$ -лучи – это поток электронов, а  $\gamma$ -лучи – электромагнитное излучение с очень короткой длиной волны<sup>4</sup>.

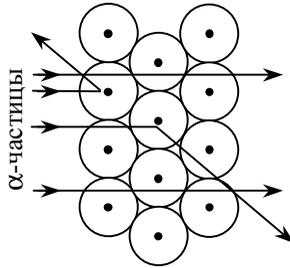
Все эти экспериментальные факты говорили о том, что атом имеет сложное строение и в его состав должны входить электроны. А т. к. атом в целом является электронейтральной частицей, то отрицательный заряд электронов должен компенсироваться положительным зарядом.

Около 1900 г. Дж. Дж. Томсон предлагает первую модель атома, согласно которой положительный заряд равномерно заполняет весь объем атома, а отрицательный, представленный электронами, вкраплен в эту положительно заряженную сферу. Эта модель получила название «пудинг Томсона». Все полученные к тому времени экспериментальные данные модель объяснить не могла. Она в какой-то мере объясняла опыты Фарадея и эксперименты с газоразрядными трубками, но не могла ответить на самый главный вопрос: «как вообще может существовать такая система электрических зарядов?»<sup>5</sup> Несмотря на это, ученые некоторое время пользовались этой моделью.

---

<sup>4</sup> Впоследствии были открыты и другие типы радиоактивного распада:  $\beta^+$ -распад (испускание позитронов), электронный захват (захват ядром орбитального электрона), испускание запаздывающих нейтронов, спонтанное деление ядер, а в 1961 г. под руководством академика Флерова – протонный распад.

<sup>5</sup> Одной из основных теорем электростатики является теорема, сформулированная в XIX веке английским физиком и математиком С. Ирншоу: всякая равновесная конфигурация покоящихся точечных электрических зарядов неустойчива, если на них, кроме кулоновских сил притяжения и отталкивания, никакие другие силы не действуют. Эта теорема вытекает из утверждения, что потенциальная энергия статической системы электрических зарядов не может иметь минимума. Наличие же минимума потенциальной энергии является необходимым условием устойчивого равновесия.



*Рис. 1. Опыт по прохождению  $\alpha$ -частиц через вещество.*

В 1910 г. студенты Резерфорда Ханс Гейгер и Эрнест Марсден проводили эксперименты по бомбардировке  $\alpha$ -частицами тонких металлических пластинок. Они обнаружили, что большинство  $\alpha$ -частиц проходят через фольгу, не изменяя своей траектории. И это было неудивительно, если принять правильность модели атома Томсона.

Удивительным было как раз то, что некоторые частицы отклонялись от первоначальной траектории и к всеобщему удивлению примерно 1 из 20 000  $\alpha$ -частиц отклонялась на угол близкий к  $180^\circ$ , т. е. отскакивала обратно (см. рис. 1).

Из результатов этого эксперимента можно было сделать следующие выводы:

- 1) в атоме есть некоторое «препятствие», которое было названо ядром;
- 2) ядро имеет положительный заряд (иначе положительно заряженные  $\alpha$ -частицы не отражались бы назад);
- 3) ядро имеет очень маленькие размеры по сравнению с размерами самого атома (лишь незначительная часть  $\alpha$ -частиц изменяла направление движения);
- 4) ядро имеет большую массу, по сравнению с массой  $\alpha$ -частиц.

Эксперименты по рассеянию  $\alpha$ -частиц позволили также оценить размеры ядер и атомов:

- ядра имеют диаметры порядка  $10^{-15} - 10^{-14}$  м,
- атомы имеют диаметры порядка  $10^{-10}$  м.

Для объяснения полученных результатов Резерфорд выдвинул идею планетарного строения атома. Он рассматривал атом как подобие Солнечной системы: в центре – ядро, содержащее основную массу и весь положительный заряд атома, а вокруг, по разным орбитам, вращаются электроны. Эта модель довольно хорошо объясняла накопившийся к тому времени экспериментальный материал, но страдала двумя недостатками:

1) В соответствии с уравнениями классической электродинамики заряженная частица, движущаяся с ускорением (а электрон в атоме движется с центростремительным ускорением), должна излучать энергию. При этом потеря энергии должна приводить к уменьшению радиуса орбиты и падению электрона на ядро.

2) Непрерывное изменение траектории электрона должно способствовать и непрерывному изменению частоты излучения и,

следовательно, непрерывному спектру испускания. Но эксперименты показывали, что спектр испускания водорода, а также других атомов, находящихся в газообразном состоянии, состоит из нескольких полос, т. е. имеет дискретный характер.

Выход из создавшегося положения был найден в 1913 году датским физиком Нильсом Бором, который предложил свою теорию строения атома. При этом он не отбрасывал полностью прежние представления о планетарном строении атома, но для объяснения устойчивости такой системы сделал предположение, что законы классической физики не всегда применимы для описания таких систем, как атомы, и сформулировал два постулата.

**Первый постулат Бора.** Электроны могут вращаться вокруг ядра по строго определенным стационарным орбитам, при этом они не излучают и не поглощают энергию.

**Второй постулат Бора.** При переходе с одной орбиты на другую электрон поглощает или испускает квант энергии.

Бор предположил, что момент импульса для электрона в атоме может принимать дискретные значения, равные только целому числу квантов действия  $\frac{h}{2\pi}$ , что математически может быть записано так:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}, \quad (7)$$

где  $m$  – масса электрона,  $v$  – линейная скорость его вращения,  $r$  – радиус орбиты,  $n$  – главное квантовое число, принимающее целочисленные значения от 1 до бесконечности, а  $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  Дж/с – постоянная Планка. Уравнение (7) представляет собой математическое выражение первого постулата Бора.

Энергия электрона на соответствующей орбите определяется выражением:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}. \quad (10)$$

В этом уравнении, все величины, кроме  $n$ , являются константами. Таким образом, энергия электрона в атоме определяется значением главного квантового числа. Для атома водорода при  $n=1$ ,  $E = 2,176 \cdot 10^{-18}$  Дж, или 13,6 эВ (1 электронвольт – это энергия, которую приобретает электрон, проходя разность потенциалов в 1 вольт, и равна  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж).

Используя приведенные выше уравнения, Бор рассчитал спектр излучения атома водорода.

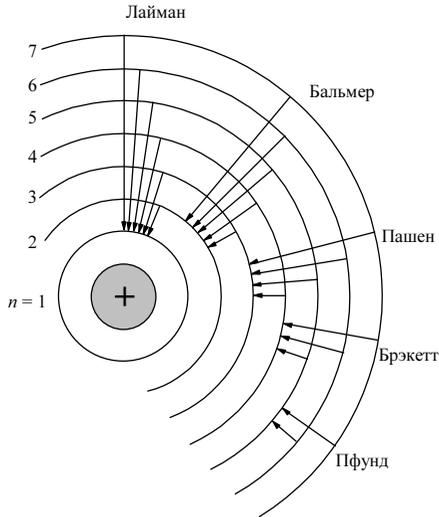
В атоме водорода электрон имеет минимальную энергию на первой орбите. Такое состояние электрона называется основным, или не возбужденным. Если этому электрону сообщить достаточную энергию, то он может перейти на другую орбиту с большим радиусом, например на орбиту №2, 3 и т.д., в зависимости от сообщенной энергии. Такое

состояние называется возбужденным, оно является неустойчивым. Электрон может находиться на этих орбитах непродолжительное время, а затем переходит на другую орбиту с меньшей энергией, в конечном итоге возвращаясь в основное состояние. При этих переходах происходит испускание энергии в виде электромагнитного излучения.

В 1900 г. Планк предположил, что излучение и поглощение энергии может происходить только строго определенными порциями, названными им квантами. Частота излучения связана с энергией уравнением:

$$E = h\nu \quad \text{или} \quad E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (11)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме равная  $3 \cdot 10^8$  м/с. Поэтому частота этого излучения зависит от разности между энергиями уровней ( $\Delta E$ ). В зависимости от длины волны  $\lambda$  это излучение может относиться к различным областям спектра: рентгеновской, ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной. На рис. 2 схематически показаны переходы электрона в возбужденном атоме водорода, которые вызывают излучение в различных областях спектра.



**Рис. 2.** Электронные переходы в атоме водорода, соответствующие разным сериям.

Расчеты Бора оказались в великолепном согласии с результатами, полученными экспериментально (см. табл. 6).

**Таблица 6**

*Длины волн спектральных линий в серии Бальмера (видимая область)*

$\lambda$ , нм (эксперимент)	$\lambda$ , нм (расчетные)
---------------------------------	-------------------------------

656,466	656,47
486,271	486,28
434,171	434,17
410,291	410,293
397,12	397,123

При детальном изучении спектральных линий оказалось, что некоторые из них представляют собой не одну, а несколько близко расположенных линий. Это указывало на то, что существуют различные орбиты, на которых электроны имеют близкие значения энергий. Для объяснения этого факта Зоммерфельд предположил, что электроны могут вращаться не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам.

Однако теория Бора не являлась универсальной. С ее позиций нельзя было описать поведение атома водорода в магнитном поле. Не удается также объяснить образование молекулы водорода, возникают непреодолимые трудности принципиального характера при описании многоэлектронных атомов. Боровская теория в химии практически не используется.

Указанные трудности можно преодолеть, если подходить к описанию строения атома с позиций более широкой теории – квантовой механики, рассматривающей поведение частиц в микромире. Законы, которые описывают явления, происходящие в микромире, существенно отличаются от законов, описывающих поведение макротел. Квантовое число  $n$ , которое было искусственно введено в теории Бора, оказывается с точки зрения квантовой теории неизбежным следствием более общих законов.

Двойственная природа микромира была впервые установлена для света. С одной стороны, для света характерны такие явления как интерференция и дифракция, которые могут быть объяснены только с позиций его волновой природы. С другой стороны, явление фотоэффекта с позиций этой теории описать невозможно. Это можно сделать, предположив для света корпускулярную (от лат. *corpusculum* – частица) природу. В 1905 г. Эйнштейн высказал мысль, согласно которой свет испускается в виде частиц, названных фотонами или квантами. Каждый фотон обладает энергией, определяемой уравнением (11).

Из корпускулярной природы света следовало, что фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при движении фотон приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы Эйнштейн предложил уравнение эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2. \quad (12)$$

Объединяя уравнения (11) и (12) получим:

$$m = \frac{h}{\lambda c}; \quad p = mc = \frac{h}{\lambda}$$

или

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (13)$$

где  $p$  – импульс фотона.

В 1924 г. французский физик де Бройль исходя из представления о двойственной природе микромира, предположил, что электрон имеет определенную длину волны, которая укладывается на орбите целое число раз. Это означает, что  $2\pi r = n\lambda$ .

Предположение де Бройля в 1927 году получило экспериментальное подтверждение. Американские физики Девисон и Джермер наблюдали дифракцию электронов на кристаллах хлорида натрия.

В теории Бора принцип квантования был введен произвольно. В ней в основном использовались законы классической механики. Открытие волновых свойств электрона, фотоэффект, опыты с абсолютно черным телом привели к созданию нового раздела физики – квантовой механики. Большую роль в ее создании сыграли Э. Шредингер и В. Гейзенберг.

Квантовомеханическая модель атома не такая наглядная, как модель, предложенная Бором, а математический аппарат квантовой механики несравненно сложнее. Поэтому основные положения квантовомеханической модели строения атома будут рассмотрены чисто качественно, без использования математического аппарата. Многое из того, что будет изложено в следующем разделе, читателю придется принять «на веру», без доказательств. Квантовые числа будут просто введены для описания поведения электрона в атоме, в то время как они являются следствием решения уравнения Шредингера.

## 2.2. Квантовомеханическая модель строения атома

Гейзенберг указал на принципиальные различия в наблюдении за микро- и макрообъектами. Наблюдение за любым объектом, в принципе, сводится к двум случаям:

1) Объект сам подает какие-либо сигналы. Например, шум от работающего двигателя, тепловое излучение и т. п.

2) На наблюдаемый объект оказывается какое-то воздействие, например, облучение светом, радиоволнами и т. п., и регистрируется отраженный сигнал (как это широко используется в радиолокации, в эхолокации). Причем, чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее (при прочих равных условиях) отраженный сигнал и надежнее регистрация объекта.

Если ведется наблюдение за привычными для нас макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения (свет, радиоволны и т. д.) не изменяют ни их положения, ни их скорости. Совершенно иначе обстоит дело при наблюдении объектов микромира, например, электронов. При действии кванта света на электрон скорость последнего не остается без изменения. Поэтому, определив при действии фотона положение электрона

в какой-то момент времени, мы не в состоянии в это же мгновение определить его скорость – она уже изменилась.

Гейзенберг предложил соотношение, которое получило название «соотношение неопределенностей»:

$$\Delta p \Delta x > \frac{h}{2\pi}, \quad (14)$$

где  $\Delta p$  – неопределенность в значении импульса частицы, а  $\Delta x$  – неопределенность в ее координатах. Из этого соотношения следует, что чем точнее определены координаты электрона, тем с меньшей точностью будет определен его импульс и наоборот. Иными словами, говорить о траектории электрона не имеет смысла, так как для описания последней необходимо точно знать и координаты электрона и его импульс в каждый момент времени (что было заложено в модель атома Бора). Соотношение неопределенностей показывает, что столь точное описание движения такой маленькой частицы, как электрон, невозможно, т. е. само понятие орбита (траектория) электрона оказывается несостоятельным. Необходим совершенно иной метод описания поведения электрона в атоме, который дает квантовая механика. В квантовой механике для описания поведения электрона исходными являются два положения:

1) движение электрона носит волновой характер;

2) наши знания о поведении электрона имеют вероятностный (или статистический) характер.

Некоторые разъяснения по первому положению были уже даны (на стр. 25). Прокомментируем второе положение. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга никогда нельзя точно установить место нахождения частицы. Лучшее, что можно сделать в этом случае, это указать вероятность, с которой частица будет находиться в области пространства  $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ .

В 1926 г. Шредингер предложил уравнение, в которое для описания поведения электрона в атоме была введена волновая функция. Уравнение имеет обманчиво простой вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (15)$$

где  $E$  – полная энергия частицы,  $\Psi$  – волновая функция,  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона. Гамильтониан показывает, какие математические операции нужно произвести с волновой функцией, чтобы решить уравнение относительно энергии. Физический смысл волновой функции определить трудно, а вот квадрат модуля ее  $|\Psi|^2$  определяет вероятность нахождения электрона в данной области пространства.

Уравнение Шредингера точно решается для водорода и водородоподобных атомов (т. е. для систем, состоящих из ядра и одного электрона). Из решения этого уравнения для атома водорода вытекало, что поведение электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

**1°. Главное квантовое число  $n$ .** Оно может принимать значения от 1 до бесконечности, которые определяют:

- а) номер энергетического уровня (в теории Бора – номер орбиты);
- б) интервал энергий электронов, находящихся на этом уровне;
- в) размеры орбиталей (в теории Бора – радиусы орбит);
- г) число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй – из двух, третий – из трех и т. д.).

д) в Периодической системе Д. И. Менделеева значению главного квантового числа соответствует номер периода.

Иногда пользуются буквенными обозначениями главного квантового числа, т. е. каждому численному значению  $n$  соответствует определенное буквенное обозначение:

Таблица 7

Буквенные обозначения главного квантового числа

Численные значения $n$	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	K	L	M	N	O

**2°. Орбитальное или азимутальное квантовое число  $\ell$ .** Орбитальное квантовое число определяет момент количества движения (момент импульса) электрона, точное значение его энергии и форму орбиталей.

Новое понятие «орбиталь» по звучанию напоминает слово «орбита», но имеет совершенно иной смысл. Орбиталь – это область пространства, в которой вероятность нахождения электрона имеет определенное значение (90–95%). Иногда орбиталью называют граничную поверхность этой области, а на рисунках, как правило, изображают сечение этой области плоскостью, проходящей через начало координат и лежащей в плоскости рисунка. В начало координат помещают центр ядра атома. Понятие орбиталь, в отличие от орбиты, не подразумевает знания точных координат электрона. Орбитальное квантовое число зависит от главного квантового числа и принимает следующие значения:

$$\ell = 0, 1, \dots, (n-1),$$

причем каждому значению главного квантового числа  $n$  соответствует  $n$  значений орбитального квантового числа  $\ell$ . Например, если  $n=1$ , то  $\ell$  принимает только **одно** значение ( $\ell=0$ ) при  $n=2$  величина  $\ell$  принимает **два** значения: 0 и 1 и т. д. Каждому численному значению  $\ell$  соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение. Первые четыре буквенных обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий, соответствующих электронным переходам между этими подуровнями:  $s, p, d, f$  – первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий *sharp* (резкий), *principal* (главный), *diffuse* (диффузный), *fundamental* (основной). Обозначения других подуровней идут в алфавитном порядке:  $g, h, \dots$

Таблица 8

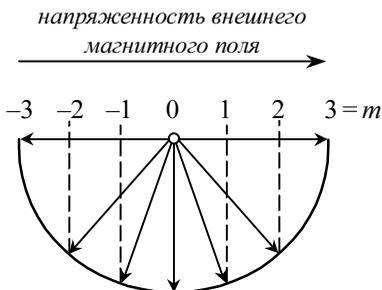
Число подуровней, определяемых значением  $n$ 

Значение $n$	1		2		3			4				5				
Значение $\ell$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	
Буквенное обознач. $\ell$	$s$	$s$	$p$	$s$	$p$	$d$	$s$	$p$	$d$	$f$	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	
Число подуровней	1		2		3			4				5				

Любой подуровень определяется двумя квантовыми числами – главным (при записи обычно указывают численное значение) и орбитальным (при записи обычно используют буквенное обозначение). Например, энергетический подуровень, для которого  $n=2$  и  $\ell=1$  следует записать так:  $2p$ -подуровень. Все орбитали с одинаковыми значениями  $\ell$  имеют одинаковую геометрическую форму и, в зависимости от значений главного квантового числа различаются размерами, т.е. являются подобными фигурами. Например, все орбитали, для которых  $\ell=0$  ( $s$ -орбитали) имеют форму сферы, но различаются радиусами, в зависимости от значения главного квантового числа  $n$ . Чем больше значение  $n$ , тем больше размеры орбиталей, например,  $1s$ -орбиталь имеет наименьшие размеры, радиус  $2s$ -орбитали больше,  $3s$ -еще больше.

**3°. Магнитное квантовое число  $m_\ell$ .** Вращение электрона вокруг ядра можно сравнить с движением тока по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле, напряженность которого направлена перпендикулярно плоскости вращения электрона. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то, согласно квантовомеханическим представлениям, его электроны должны расположиться так, чтобы проекции их магнитных моментов на направление этого поля были целочисленными (см. рис.3). При этом они могут принимать как отрицательные, так и положительные значения, включая нулевое.

Численное значение проекции магнитного момента и является магнитным квантовым числом. Если значение орбитального квантового числа равно  $\ell$ , то магнитное квантовое число будет принимать значения от  $-\ell$  до  $+\ell$ , включая ноль. Общее количество значений будет равно  $2\ell + 1$ .



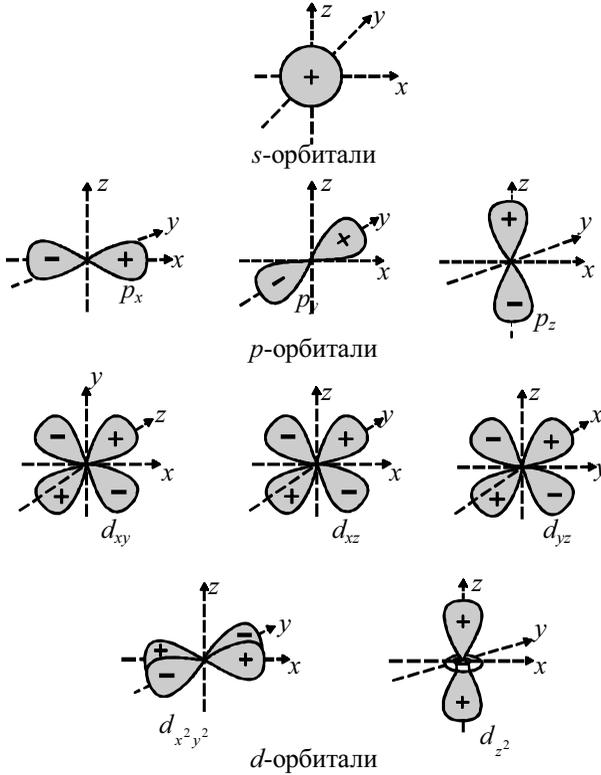
**Рис. 3.** Физический смысл магнитного квантового числа

Таким образом, магнитное квантовое число определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат. Общее число возможных значений  $m_\ell$  показывает, сколькими способами можно расположить орбитали данного подуровня в пространстве, т.е. общее число орбиталей на подуровне.

**Таблица 9**  
Число орбиталей на подуровне

$n$	1		2		3		...
$\ell$	0	0	1	0	1	2	...
$m_\ell$	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	...
Число орбиталей на подуровне	1	1	3	1	3	5	...

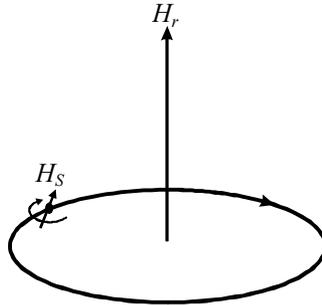
Орбитальному квантовому числу  $\ell=0$  соответствует единственное значение магнитного квантового числа  $m_\ell=0$ . Эти значения характеризуют все  $s$ -орбитали, которые имеют форму сферы. Т.к. в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, каждый  $s$ -подуровень состоит только из одной орбитали. Рассмотрим любой  $p$ -подуровень: при  $\ell=1$  орбитали имеют форму гантелей (объемные «восьмерки»), магнитное квантовое число принимает следующие значения  $m_\ell=-1, 0, +1$  (три значения), следовательно,  $p$ -подуровень состоит из трех орбиталей, и эти орбитали располагаются вдоль трех осей координат и, соответственно, обозначаются  $p_x, p_y, p_z$ . Для  $d$ -подуровня  $\ell=2$ ,  $m_\ell=-2, -1, 0, +1, +2$  (5 значений), и любой  $d$ -подуровень состоит из пяти орбиталей, которые определенным образом расположены в пространстве (см. рис.6) и соответственно обозначаются  $d_{xy}, d_{xz}, d_{zy}, d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . Четыре из пяти  $d$ -орбиталей имеют форму четырехлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя гантелями, пятая орбиталь представляет собой гантель с тором в экваториальной плоскости ( $d_{z^2}$ -орбиталь) и расположена вдоль оси  $z$ . «Лепестки» орбитали  $d_{x^2-y^2}$  расположены вдоль осей  $x$  и  $y$ . Орбитали  $d_{xy}, d_{xz}$  и  $d_{yz}$  расположены между соответствующими осями.



**Рис. 4.** Пространственные конфигурации s-, p- и d-орбиталей

Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней – s, p, d и f. Первые три из них аналогичны рассмотренным выше, а четвертый – f-подуровень состоит уже из семи орбиталей, пространственные конфигурации которых достаточно сложны, и рассматривать их мы не будем.

**4°. Спиновое квантовое число** (спин электрона),  $m_s$ . В 1926 г. Уленбек и Голдсмит показали, что помимо орбитального движения электрон должен участвовать во вращении вокруг собственной оси, проходящей через центр. Поэтому электрон должен иметь собственный момент импульса, а так как он является заряженной частицей, то и магнитный момент. Это представление довольно примитивно, но используется для наглядности, поэтому мы будем им пользоваться. Возможны только два направления вращения электрона вокруг своей оси: по и против часовой стрелки. Следовательно, спиновое квантовое число принимает лишь два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ .



*Рис. 5. Возникновение спина электрона (согласно Уленбеку и Голдсмиту)*

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел. Понятие «орбиталь» было дано выше (см. стр. 29). Определим четче некоторые термины, которые использовались при разъяснении физического смысла квантовых чисел и будут использоваться в дальнейшем.

Группа орбиталей, имеющих одинаковое значение орбитального квантового числа, образует **энергетический подуровень**.

Совокупность всех орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа, т.е. орбиталей с близкими значениями энергий, образует **энергетический уровень**.

Если при описании строения атома водорода не возникает особых проблем – всего один электрон, который в основном состоянии должен занимать орбиталь с минимальной энергией, то при описании строения многоэлектронных атомов необходимо учитывать взаимодействие электрона не только с ядром, но и с другими электронами. Отсюда возникает проблема последовательности заполнения электронами различных подуровней в атоме. Эта последовательность определяется тремя «правилами».

**1. Принцип Паули.** В одном атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел.

Это означает, что электроны должны отличаться значением хотя бы одного квантового числа. Первые три квантовых числа характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. И если два электрона имеют одинаковый их набор, то это означает, что они находятся на одной и той же орбитали. В соответствии с принципом Паули они должны отличаться значением спина. Из этого следует, что на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными по знаку значениями спина.

Для определения «емкости» энергетического уровня, т.е. максимального числа электронов, которые могут находиться на уровне с главным квантовым числом  $n$ , составим следующую таблицу:

**Таблица 10**

*Максимальная электронная емкость первых трех энергетических уровней*

$n$	$\ell$	$m_\ell$	$s$	число электронов на подуровне	
1	0(s)	0	$\uparrow \downarrow \frac{1}{2}$	2	2
2	0(s)	0	$\uparrow \downarrow \frac{1}{2}$	2	8
	1(p)	-1, 0, +1	$\uparrow \downarrow \frac{1}{2}$	6	
3	0(s)	0	$\uparrow \downarrow \frac{1}{2}$	2	18
	1(p)	-1, 0, +1	$\uparrow \downarrow \frac{1}{2}$	6	
	2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	$\uparrow \downarrow \frac{1}{2}$	10	

Из таблицы видно, что число орбиталей на данном энергетическом уровне в зависимости от значения  $n$  образует арифметическую прогрессию, где первый член  $a_1 = 1$ , а последний —  $a_n = 2\ell + 1$ . Разность прогрессии равна 2, а число членов —  $n$ . Сумма  $S_n$  прогрессии в этом случае будет равна:

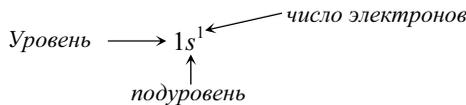
$$S_n = \frac{a_1 + a_n}{2} n = \frac{(1 + 2\ell + 1)n}{2} = (\ell + 1)n,$$

а с учетом  $\ell = n - 1$

$$S_n = (n - 1 + 1)n = n^2.$$

Таким образом, общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа  $n$  равно  $n^2$ . А так как на одной орбитали может находиться лишь два электрона, получаем, что максимальная электронная емкость энергетического уровня составляет  $2n^2$ .

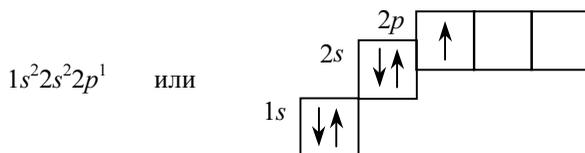
Существует определенная форма записи состояния электрона в атоме. Например, для основного состояния атома водорода она выглядит так:



Это означает, что на первом энергетическом уровне на  $s$ -подуровне находится один электрон. Существует и другая форма записи распределения электронов по подуровням — с помощью квантовых ячеек. Орбиталь в этом случае принято условно обозначать квадратами, а электроны — стрелками  $\uparrow$  или  $\downarrow$ , в зависимости от знака спина. Тогда электронное строение атома водорода можно изобразить так:

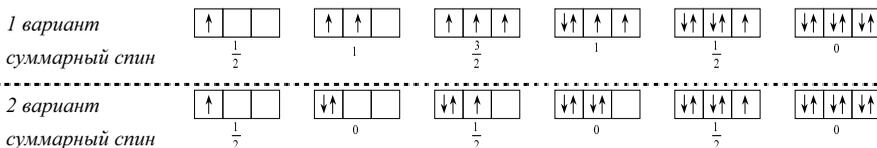


Электронное строение атома с бóльшим числом электронов, например атома бора, можно записать следующими способами:



**2. Правило Хунда.** Это правило определяет последовательность заполнения орбиталей электронами в пределах одного подуровня.

Правило Хунда формулируется так: «В пределах одного подуровня электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным, т.е. на подуровне должно быть максимальное число неспаренных электронов». Рассмотрим выполнение этого правила на примере заполнения  $p$ -подуровня.



В соответствии с правилом Хунда заполнение орбиталей происходит по первому варианту, т.е. сначала электроны занимают все свободные орбитали и только потом происходит их спаривание.

**3. Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского).** Заполнение энергетических уровней в водородоподобных атомах (микросистема, состоящая из ядра и одного электрона) происходит в соответствие с монотонным ростом главного квантового числа  $n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$  и т.д.). При каждом значении  $n$  заполнение подуровней должно осуществляться в порядке возрастания орбитального квантового числа  $\ell$ , которое принимает значения от 0 до  $(n-1)$ . И заполнение следующего энергетического уровня начинается только в том случае, когда предыдущий уровень заполнен полностью. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется формулой  $2n^2$  и, следовательно, максимальные числа электронов в периодах должны быть следующими:

Таблица 11

Предполагаемое число электронов в периодах

№ периода ( $n$ )	Максимальное число электронов
1	2
2	8
3	18
4	32

5	50
---	----

Реально же в Периодической системе наблюдается другая картина:

**Таблица 12**

*Реальное число электронов в периодах*

<i>№ периода (n)</i>	<i>Максимальное число электронов</i>
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32
7	32

Как видно из этой таблицы, периоды располагаются парами, исключение составляет только первый период, содержащий всего два элемента, у которых заполняется первый энергетический уровень, состоящий из одного подуровня, и нет внутренних электронов, которые могли бы повлиять на строение внешнего уровня. В остальных же случаях наблюдается следующая картина: строение третьего периода подобно строению второго (и оба содержат по 8 элементов), строение пятого периода подобно строению четвертого (и в обоих по 18 элементов), – седьмого подобно строению шестого (по 32 элемента).

Значительно лучшее совпадение с действительностью дает распределение электронов по  $(n+l)$  группам, предложенное В. М. Клечковским: «В атоме каждый электрон занимает тот подуровень, на котором его энергия будет минимальной».

Выше указывалось, что энергия электрона определяется не только значением главного квантового числа, но и значением орбитального, поэтому для того, чтобы определить, какой подуровень будет заполняться электронами в первую очередь, необходимо учитывать значения обоих квантовых чисел.

Для практического применения правило Клечковского можно сформулировать так:

а) «Заполнение подуровней электронами происходит в последовательности увеличения суммы соответствующих им значений главного и орбитального квантовых чисел».

б) «В случае одинаковых значений этой суммы для нескольких подуровней, заполняется сначала тот подуровень, для которого главное квантовое число имеет наименьшее значение».

Рассмотрим конкретное применение этого правила:

**Таблица 13**

*Сумма значений главного и побочного квантового числа*

<i>n</i>	1		2		3			4				5					6				
<i>l</i>	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5

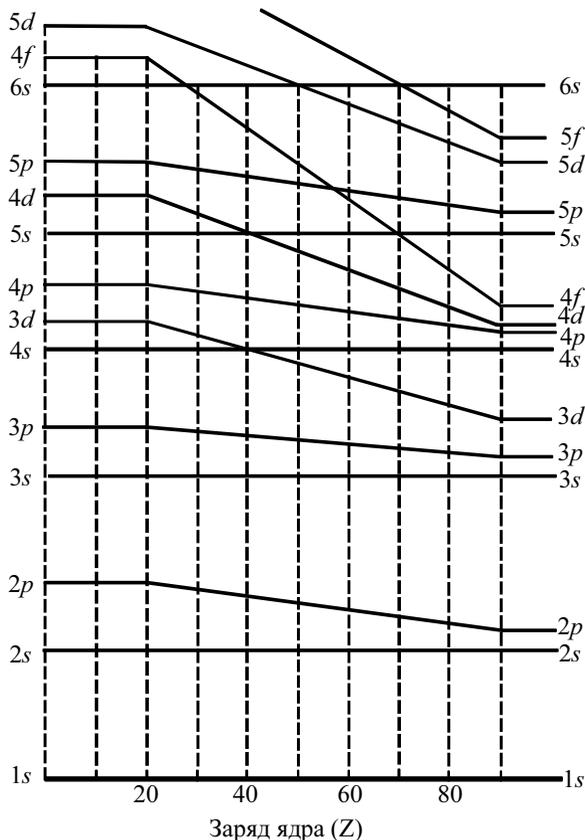
$n + \ell$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	9	6	7	8	9	10	1
																					1

Для первых двух значений сумм ( $n + \ell$ ), равных соответственно 1 и 2, нет альтернативных вариантов, и заполнение подуровней происходит в следующей последовательности:  $1s$  и затем  $2s$ . Начиная со значения суммы, равной 3, возникают два варианта: заполнять  $2p$ -подуровень или  $3s$ -подуровень. В соответствии с правилом Клечковского, выбираем тот подуровень, для которого  $n$  имеет меньшее значение, т. е.  $2p$ -подуровень. Затем заполняется  $3s$ -подуровень. Далее значение  $n + \ell = 4$ . Таких значений опять два: для  $3p$ -подуровня и для  $4s$ -подуровня (случай, аналогичный предыдущему). Сначала будет заполняться  $3p$ -, а затем  $4s$ -подуровень.  $3d$ -подуровень остается свободным, так как сумма  $n + \ell$  для него больше, чем для  $4s$ .

Применяя правило Клечковского, получим следующую последовательность заполнения энергетических подуровней:

$$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 4f \ 5d \ 6p.$$

Но такое заполнение происходит до определенного момента. Если рассмотреть изменение энергии подуровней с увеличением заряда ядра атома (см. рис. 8), то можно увидеть, что энергия всех подуровней снижается. Но скорость понижения энергии у разных подуровней не одинакова. Поэтому, если до кальция  $3d$ -подуровень был по энергии выше  $4s$ , то начиная со скандия и последующих элементов, его энергия резко снижается, о чем говорит, например, электронное строение иона  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ ). Из приведенного электронного строения иона видно, что два валентных электрона железа ушли с менее энергетически выгодного  $4s$ -подуровня. Аналогичная инверсия энергий наблюдается у  $5s$ - и  $4f$ -, а также у  $6s$ - и  $5f$ -подуровней.



**Рис. 6.** Схема изменения энергии подуровней с ростом заряда ядра.

В дальнейшем было установлено, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. Так, для  $d$ -подуровня устойчивыми электронными конфигурациями являются  $d^{10}$  и  $d^5$ , а для  $f$ -подуровня – соответственно  $f^{14}$  и  $f^7$ . Этим объясняются аномалии в строении внешних энергетических уровней некоторых элементов, например, у хрома валентные электроны должны были располагаться  $3d^4 4s^2$ , а реально –  $3d^5 4s^1$ , у меди должно быть  $3d^9 4s^2$ , а на самом деле  $3d^{10} 4s^1$ . Аналогичные переходы электронов с  $s$ -подуровня на  $d$ -подуровень наблюдаются у молибдена, серебра, золота, а также и у  $f$ -элементов.

Есть также и некоторые другие аномалии в строении внешних энергетических уровней, в основном у актиноидов, которые здесь рассматриваться не будут.

## После прочтения главы 2 Вы должны знать, что...

Состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел, каждое из которых отражает определенную физическую величину. Для первых трех квантовых чисел можно ввести и геометрическую интерпретацию:

*главное квантовое число  $n$*  определяет размеры орбиталей,

*орбитальное квантовое число  $\ell$*  определяет геометрическую форму орбиталей,

*магнитное квантовое число  $m_\ell$*  определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат.

Заполнение энергетических подуровней атомов электронами в невозбужденном состоянии подчиняется трем правилам:

*принципу Паули,*

*правилу Хунда и*

*правилу Клечковского.*

### Задачи с разбором

1. Могут ли электроны иона  $\text{Rb}^+$  находиться на следующих орбиталях: 1)  $4p$ ; 2)  $3f$ ; 3)  $5s$ ; 4)  $5p$ ?

*Решение.* Элемент Rb находится в главной подгруппе I группы V периода таблицы Менделеева, значит, у него начинает заполняться электронный уровень с главным квантовым числом  $n=5$ :  $5s^1$ . У иона  $\text{Rb}^+$  внешний электрон потерян. Значит, ни на  $5p$ , ни на  $5s$ -орбиталях невозбужденного иона  $\text{Rb}^+$  электронов нет. Однако электроны могут переходить на эти орбитали при возбуждении атома.

Изобразим предпоследний уровень ( $n=4$ ):  $4s^2p^6d^0f^0$ . На нем находится 8 электронов, как и у любого  $s$ -элемента (т. е. элемента главной подгруппы I или II группы Периодической таблицы, у которого заполняется  $s$ -подуровень). Почему  $4d$  и  $4f$ -подуровни пустые? Дело в том, что энергия  $4d$ -подуровня выше, чем  $5s$ , а  $4f$ - даже выше, чем  $6s$ , а сначала заполняются подуровни с меньшей энергией (правило Клечковского). Итак, электроны  $\text{Rb}^+$  могут находиться на  $4p$ -орбиталях.

Осталось понять, могут ли они находиться на  $3f$ -орбиталях. При  $n=3$  орбитальное квантовое число  $\ell$  принимает значения 0,1,2, которые соответствуют  $s$ ,  $p$  и  $d$ -подуровням. А  $3f$ -подуровня попросту не существует.

2. Приведите примеры трех частиц (атомы, ионы) с электронной конфигурацией  $1s^22s^2p^63s^2p^6$ .

*Решение.* Подходящий элемент Периодической системы – Ag (8 электронов на третьем – внешнем – электронном уровне). Ясно, что других атомов с такой электронной конфигурацией нет. Но мы знаем, что элементы, у которых не хватает, как правило, 1 – 3 электронов до устойчивой 8-электронной оболочки, стремятся приобрести их и стать отрицательными

ионами, а имеющие 1–3 электрона на следующем уровне – отдать их и стать положительными ионами. Таким образом, это могут быть  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{P}^{3-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ... Выберите любые три частицы на ваш вкус.

3. Сколько элементов было бы в V периоде, если бы спиновое квантовое число имело единственное значение – 1?

*Решение.* В реальности спиновое квантовое число, как известно, принимает два разных значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . Если же оно имело бы единственное значение, то электронная оболочка могла бы вместить вдвое меньшее число электронов, т. к. все они должны отличаться друг от друга набором квантовых чисел (принцип Паули), а, следовательно, элементов в периоде было бы в 2 раза меньше.

4. Какие квантовые числа и как должны, по вашему мнению, измениться при переходе от нашего мира к 1) одномерному; 2) пятимерному?

*Решение.* Для ответа на этот вопрос необходимо уяснить, какие из 4 квантовых чисел имеют отношение к размерности пространства.

Главное квантовое число  $n$  определяет число электронных уровней (оболочек, слоев) и характеризует в основном размер электронного облака:



Понятно, что размерность пространства (ненулевая) не влияет на эту характеристику.

Орбитальное квантовое число  $\ell$  характеризует форму электронного облака. Кроме трехмерного, мы можем наглядно представить себе лишь двух- и одномерный миры. В двухмерном мире электронные облака, как и все остальное, станут плоскими, но понятие формы сохранится. В сущности, изображение объемных электронных облаков на бумаге, проецирование их в плоскость листа, и есть в какой-то мере переход к двухмерному миру. Что же касается одномерного, то здесь понятие формы стирается, остается лишь размер (протяженность). Вероятно, орбитальное квантовое число при этом теряет смысл.

Если рассматривать пространство большей размерности, чем наше, то понятие «формы» здесь становится гораздо шире, и нельзя исключать, что для описания всего многообразия форм электронных облаков при данном  $n$  потребуется больше различных значений  $\ell$ .

Магнитное квантовое число  $m_\ell$  характеризует пространственную ориентацию электронного облака, а значит, зависит от размерности напрямую. При  $\ell = 0$   $m_\ell$  может принимать единственное значение 0, что отражает единственную возможность ориентации в пространстве сферически симметричного  $s$ -облака. При  $\ell = 1$   $m_\ell$  принимает 3 различных

значения:  $-1, 0, 1$  – гантелеобразные  $p$ -облака могут быть вытянуты вдоль разных координатных осей:  $p_x, p_y, p_z$ . Если размерность пространства, т. е. число координатных осей, меняется, то изменится и число возможностей для расположения электронных облаков, а значит, набор  $m_\ell$  будет другим. Поскольку же количество разных значений  $m_\ell$  при данном  $\ell$  определяет количество орбиталей на данном подуровне, это приводит к существенным изменениям в химии.

$m_s$  – спиновое квантовое число – принимает два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . Это отражает тот факт, что на орбитали может находиться два «противоположно закрученных» электрона. Обычно спин связывается с собственным моментом импульса электрона и, как таковой, может изменяться при переходе к иной размерности пространства.

### Задачи для решения

1. Найдите в Периодической системе как можно больше случаев нарушения Периодического закона в формулировке Д. И. Менделеева: «химические и физические свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов». Чем объяснить эти нарушения?

2. Могут ли электроны а) невозбужденного, б) возбужденного иона  $\text{Na}^+$  находиться на  $2s, 2d, 3f, 4s, 5d$ -орбиталях? Обоснуйте.

3. Напишите электронное строение атомов элементов I и II периодов Периодической системы.

4. Приведите два примера сложных веществ, в состав которых входят только частицы с электронным строением  $1s^2 2s^2 p^6$ .

5. Какие значения имеют квантовые числа для самого внешнего электрона невозбужденного атома лития?

6. Допустим, что некая вселенная Y имеет набор квантовых чисел:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots & m_\ell &= -1, \dots, +1 \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, n & m_s &= \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Сколько элементов было бы в III периоде периодической системы вселенной Y?

Как вы думаете, сколько измерений может быть во Вселенной Y?

7. Как изменилось бы число элементов во втором периоде нашей периодической системы, если бы при прочих неизменных квантовых числах спин имел бы значения  $m_s = \pm \frac{1}{3}$ ?

8. Сколько протонов и нейтронов содержится в ядрах атомов а)  ${}^7\text{Li}$ ; б)  ${}^{119}\text{Sn}$ ; в)  ${}^{235}\text{U}$ ?

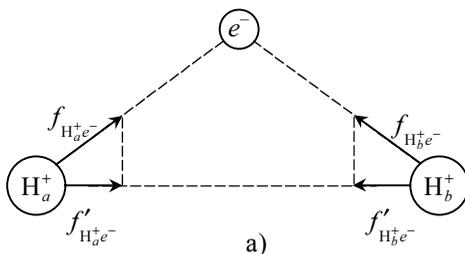
## Химическая связь

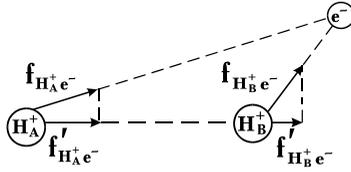
### 3.1. Заголовок

Молекулы химических веществ представляют собой сложную систему атомных ядер и электронов. Атомы в молекуле удерживаются преимущественно силами электростатического характера. В этом случае говорят, что они связаны химической связью. Химическая связь осуществляется  $s$ - и  $p$ -электронами внешнего и  $d$ -электронами предвнешнего слоя. Эта связь характеризуется следующими параметрами:

1. *Длиной связи* – межъядерным расстоянием между двумя химически связанными атомами.
2. *Валентным углом* – углом между воображаемыми линиями, проходящими через центры химически связанных атомов.
3. *Энергией связи* – количеством энергии, затрачиваемой на ее разрыв в газообразном состоянии.
4. *Кратностью связи* – числом электронных пар, посредством которых осуществляется химическая связь между атомами.

Атом в молекуле – понятие условное, т.к. его энергетическое и электронное состояние в корне отличается от изолированного атома, строение которого было разобрано в предыдущей главе. Рассмотрим, какие силы возникают между частицами в простейшей системе, состоящей из двух протонов и одного электрона (см. рис. 9). Если мы будем сближать два протона, то между ними возникнут силы отталкивания, и о получении устойчивой системы говорить не приходится. Поместим в их поле один электрон. Здесь могут возникнуть два случая.

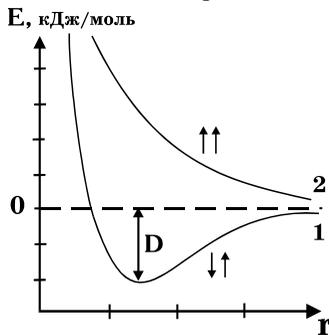




б

**Рис. 9.** Распределение сил взаимодействия между ядрами и электроном в  $\text{H}_2^+$ .

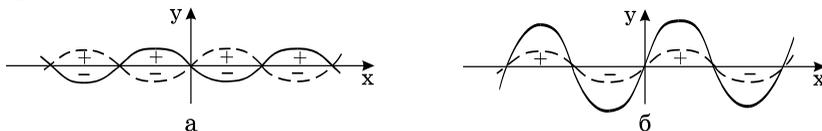
Первый, когда электрон находится между протонами (а), и второй, когда он располагается за одним из них (б). В обоих случаях возникают силы притяжения. В первом случае составляющие этих сил (проекции) на ось, проходящую через центры протонов, направлены в противоположные стороны с силами отталкивания (см. рис. 9а) и могут их компенсировать. При этом возникает энергетически устойчивая система. Во втором случае составляющие сил притяжения направлены в разные стороны (см. рис. 9б) и трудно говорить об уравнивании сил отталкивания между протонами. Отсюда следует, что для возникновения химической связи с образованием молекулы или иона электроны должны находиться преимущественно в межъядерном пространстве. Эта область называется связывающей, т. к. при нахождении там электронов образуется химическая связь. Область, находящаяся за ядрами, называется разрыхляющей, т. к. при попадании в нее электронов химическая связь не образуется. Здесь был рассмотрен простейший случай образования химической связи в ионе  $\text{H}_2^+$ . Применив аналогичные рассуждения к молекуле водорода, можно прийти к выводу, что появление второго электрона в связывающей области еще более стабилизирует систему. Следовательно, для образования устойчивой химической связи необходима, по меньшей мере, одна электронная пара. Спины электронов в этом случае должны быть антипараллельны, т. е. направлены в разные стороны. Образование химической связи должно сопровождаться понижением полной энергии системы.



**Рис. 10.** Изменение потенциальной энергии системы из двух атомов водорода как функции расстояния между ними.

Рассмотрим изменение потенциальной энергии системы на примере сближения двух атомов водорода. Когда атомы находятся на очень большом расстоянии друг от друга, они не взаимодействуют и энергия такой системы близка к нулю. По мере их сближения возникают силы притяжения между электроном одного атома и ядром другого и наоборот. Эти силы увеличиваются обратно пропорционально квадрату расстояния между атомами. Энергия системы понижается. По мере сближения атомов начинают играть роль силы отталкивания между их ядрами и электронами. Увеличение сил отталкивания обратно пропорционально уже шестой степени расстояния. Кривая потенциальной энергии проходит через минимум, а затем резко уходит вверх (рис. 10).

Расстояние, соответствующее положению минимума на кривой, является равновесным межъядерным расстоянием и определяет длину химической связи. Так как атомы в молекуле участвуют в колебательном движении относительно положения равновесия, расстояние между ними постоянно меняется, т.е. атомы не жестко связаны друг с другом. Равновесное расстояние соответствует при данной температуре некоторому усредненному значению. С повышением температуры амплитуда колебания увеличивается. При какой-то достаточно большой температуре атомы могут разлететься на бесконечно большое расстояние друг от друга, что будет соответствовать разрыву химической связи. Глубина минимума по оси энергии определяет энергию химической связи, а величина этой энергии, взятая с обратным знаком, будет равна энергии диссоциации данной двухатомной частицы. Если сближаются атомы водорода, электроны которых имеют параллельные спины, между атомами возникают лишь силы отталкивания, а потенциальная энергия такой системы будет возрастать (рис.10).



**Рис. 11.** Результаты сложения двух синусоид.

Как уже отмечалось выше, в образовании химической связи участвуют  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электроны, имеющие различную геометрическую конфигурацию электронных облаков и различные знаки волновых функций в пространстве. Для возникновения химической связи необходимо перекрывание частей электронных оболочек с одинаковым знаком волновой функции. В противном случае химическая связь не образуется. Это утверждение легко объяснить на примере наложения двух синусоид, которые в первом приближении могут отождествляться с волновыми функциями (см. рис. 11):

В случае наложения двух синусоид с разными знаками в одной и той же области (рис. 11а) суммарная составляющая их будет равна нулю – связи нет. В противоположном случае происходит сложение амплитуд колебаний и образуется новая синусоида – химическая связь образовалась (рис. 11б).

В зависимости от симметрии электронных облаков, в результате перекрывания которых образуется химическая связь, суммарное электронное облако будет иметь различную симметрию, в соответствии с которой они распадаются на три вида:  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи.

**$\sigma$ -связь** осуществляется при перекрывании облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов, при этом максимальная электронная плотность достигается в межъядерном пространстве и имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры атомов. Как видно из рис. 12, в образовании  $\sigma$ -связи в силу своей шаровой симметрии всегда принимают участие  $s$ -электроны. Они образуют  $\sigma$ -связь в результате перекрывания со следующими электронами другого атома:  $s$ -,  $p_x$ -,  $d_{x^2-y^2}$ -электронами. С электронами, находящимися на других орбиталях, например,  $p_y$  или  $p_z$ , возникновение химической связи невозможно, так как происходит перекрывание в областях, где электронная плотность имеет противоположные знаки. Возможность образования  $\sigma$ -связи  $s$ -электронами не исчерпывается, она может образоваться в случае перекрывания и других электронных облаков, таких, как двух  $p_x$  или  $p_x$  и  $d_{x^2-y^2}$ .

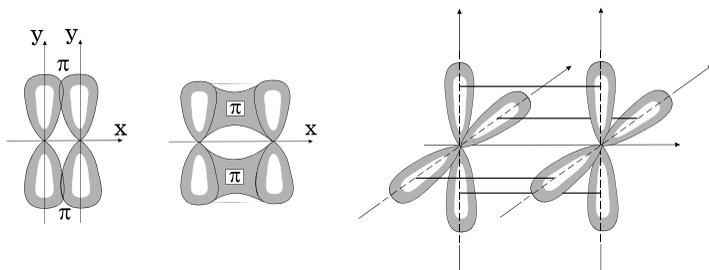


Рис. 13. Примеры  $\pi$ - и  $\delta$ -связей.

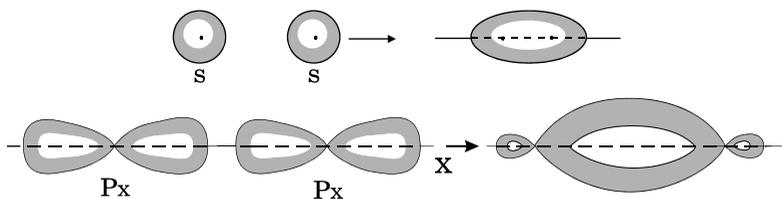


Рис. 12. Некоторые примеры образования  $\sigma$ -связей.

**$\pi$ -связи** возникают при перекрывании электронных облаков над и под линией, соединяющей центры атомов. Суммарные электронные облака также симметрично расположены относительно этой оси, но они не имеют цилиндрической симметрии, как в случае  $\sigma$ -связи. В силу своего пространственного расположения  $\pi$ -связи образуют электроны на таких парах орбиталей как  $p_y - p_y$ ,  $p_z - p_z$ ,  $p_y - d_{xy}$ .

**δ-связь** образуют только *d*-электроны за счет перекрывания всех четырех своих лепестков электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. Такое возможно, когда в образовании связи участвуют  $d_{xy}-d_{xy}$ ,  $d_{xz}-d_{xz}$ ,  $d_{yz}-d_{yz}$ -электроны.

Выше была рассмотрена классификация химических связей, исходящая из симметрии электронных облаков. Существует и другой подход к классификации химической связи, основанный на характере распределения электронной плотности между атомами в молекуле, т. е. химическая связь рассматривается с точки зрения принадлежности электронной пары тому или иному атому. Возможны три случая. Первый: электронная пара связывает в молекуле два одинаковых атома. В этом случае она в равной мере принадлежит им обоим. В молекуле нет разделения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов. Они совпадают, и такая связь называется *ковалентной неполярной*. Если же электронная пара связывает два различных атома, то она смещается в сторону более электроотрицательного атома. Центры тяжести положительного и отрицательного зарядов разделяются, связь становится полярной и носит название *ковалентной полярной* связи.

Третий случай связан с полной передачей электронной пары во владение одного из атомов. Это происходит при взаимодействии двух атомов, резко отличающихся по электроотрицательности, т. е. способности удерживать электронную пару в своем электрическом поле. При этом атом, отдавший электроны, становится положительно заряженным ионом, а атом, принявший их, — отрицательным. В этом случае связь носит название *ионной*.

Характер связи во многом определяет физико-химические свойства веществ.

Вещества, молекулы которых характеризуются ковалентной неполярной связью, могут в твердом состоянии образовывать молекулярные и атомные кристаллические решетки. В молекулярных решетках наблюдается очень слабое межмолекулярное взаимодействие. В узлах кристаллической решетки молекулы удерживаются за счет образования в них мгновенных и наведенных диполей. Разделение центров тяжести отрицательных и положительных зарядов в молекуле происходит вследствие вращения пары электронов и расположения ее в какой-то момент времени за одним из ядер. Такое состояние в молекуле наблюдается очень малое время. Поэтому такой диполь носит название мгновенного. Однако этого времени бывает достаточно для того, чтобы индуцировать диполь на другой молекуле. Силы, связывающие молекулы за счет образования мгновенных и наведенных диполей, часто называют ван-дер-ваальсовыми. В общем случае к ван-дер-ваальсовым силам относят любые силы межмолекулярного взаимодействия: диполь-дипольного, ориентационного, дисперсионного и т. п. Ван-дер-ваальсовы силы являются очень слабыми, вследствие чего кристаллическую решетку легко разрушить незначительным нагреванием. Все вещества, имеющие молекулярные кристаллические решетки, обладают низкими

температурами плавления и кипения. Ван-дер-ваальсова сила растет с увеличением количества электронов в молекуле, так как повышается вероятность образования мгновенных диполей. В молекуле водорода присутствует одна пара электронов, поэтому он и является самым низкокипящим. Молекулы кислорода и азота отличаются содержанием электронов на одну пару. Их температуры кипения отличаются на  $13^\circ\text{C}$ .

Простые вещества, обладающие атомной кристаллической решеткой, наоборот, характеризуются очень высокими температурами плавления и кипения. В этом случае бесконечное число атомов соединено неполярными ковалентными связями в гигантскую молекулу. Энергия разрыва ковалентной неполярной связи велика. Поэтому, чтобы разрушить такую кристаллическую решетку, требуются большие энергетические затраты. В то же время, если вещество характеризуется одним межатомным расстоянием в кристаллической решетке, оно будет обладать и очень высокой твердостью. Примером может служить алмаз.

Температуры плавления и кипения веществ, атомы в молекуле которых связаны ковалентной полярной связью, и обладающие молекулярной решеткой, также низки, но выше чем у веществ с неполярными молекулами. В большинстве своем это газы при комнатной температуре. Примером может служить хлористый водород, сероводород и т. п. Прямой зависимости между величиной дипольного момента и температурой кипения не наблюдается. Скорее всего, она определяется молекулярной массой соединения, за исключением аммиака, воды и фтористого водорода. Эти соединения в ряду им подобных обладают наивысшими температурами плавления и кипения, резкое их увеличение объясняется образованием между молекулами водородных связей.

Атомы азота, кислорода и фтора являются самыми электроотрицательными атомами. Они сильно смещают электронную плотность в молекуле на себя. В результате этого у водорода образуется практически свободная орбиталь, а, например, у атома фтора имеется свободная электронная пара. Появляется возможность образовывать между молекулами дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму, что приводит к существованию не только в жидкой, но и газовой фазе молекул состава  $(\text{HF})_n$  и  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Наличие таких молекул приводит к повышению температур кипения и плавления по сравнению с теми же величинами у аналогов.

Наибольшими температурами плавления и кипения обладают вещества, в узлах кристаллической решетки которых расположены ионы. Это объясняется сильным электростатическим взаимодействием положительных и отрицательных ионов. Силы же отталкивания одноименных ионов значительно меньше, т. к. расположены на больших расстояниях друг от друга. Вследствие этого все вещества, имеющие ионные кристаллические решетки, обладают высокими значениями ее энергий образования. Ионная связь осуществляется в галогенидах, оксидах и в солях типа нитратов, сульфатов и т.п. Для разрушения ионных кристаллов требуется значительная тепловая энергия, что и определяет высокие температуры плавления и кипения, которые, в свою очередь, будут

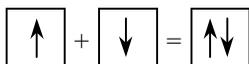
зависеть от заряда ионов, их радиусов и электронной подкладки. Чем выше заряд и меньше радиус иона, тем выше температура плавления. Другим свойством ионных веществ является способность образовывать расплавы, хорошо проводящие электрический ток.

Таким образом, можно сделать вывод, что физико-химические свойства соединений сильно зависят от природы химической связи в них.

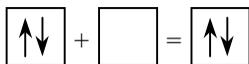
Электронная пара, образующая химическую связь, как уже отмечалось, находится в общем пользовании двух ядер. В этом случае движение каждого электрона будет описываться новой волновой функцией, являющейся решением уравнения Шредингера для этой системы. Эта волновая функция отличается от атомных функций и называется молекулярной функцией, соответствующей определенной молекулярной орбитали. Молекулярные орбитали характеризуются определенными значениями полной энергии системы. В молекуле, как и в атоме, существует последовательность энергетических уровней. Однако строгое решение уравнения Шредингера для них получить не представляется возможным и поэтому прибегают к приближенным методам расчета, отличающимся друг от друга способом задания молекулярной волновой функции. Наиболее широкое распространение получили два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

### 3.2. Метод валентных связей

В методе валентных связей химическая связь рассматривается как **двухэлектронная** и **двухцентровая**, т.е. пара электронов, образующих связь, локализована в пространстве между двумя атомами и находится в их общем пользовании. Возможны два механизма образования общей электронной пары. Первый называется обменным и заключается в спаривании двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющим противоположные спины. Его можно выразить следующей схемой:



Второй механизм, называемый донорно-акцепторным, приводит к образованию химической связи за счет предоставления одним атомом в общее пользование пары электронов, а другим – свободной орбитали. Атом, предоставляющий электронную пару, называется донором, а атом, имеющий свободную орбиталь, – акцептором. Схема образования связи в этом случае выглядит так:



Рассмотрим возможности предсказания состава химических соединений между водородом и элементами второго периода Периодической системы: Li, Be, B, C, N, O, F, так как в атоме водорода

имеется только один электрон, и образование связи будет происходить по обменному механизму.

Атом лития на  $2s$ -подуровне имеет один неспаренный электрон и, следовательно, соединение должно иметь состав  $\text{LiH}$ . У атома бериллия этот подуровень заполнен и нет ни одного неспаренного электрона, следовательно, бериллий не должен образовывать ни одной химической связи. У бора и следующих за ним элементов (C, N, O, F) происходит последовательное заполнение  $2p$ -подуровня, и атомы этих элементов будут иметь определенное число неспаренных электронов. Если при образовании связей учитывать только наличие неспаренных электронов, то для этих элементов должны образоваться следующие водородные соединения:  $\text{BH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ . Отсюда видно, что, применяя только обменный механизм образования химической связи, можно вступить в противоречие с экспериментальными данными: бериллий образует соединение с водородом состава  $\text{BeH}_2$ , водородные соединения бора также имеют другой состав, а простейшее соединение углерода с водородом имеет состав  $\text{CH}_4$ . Устранить это противоречие можно, предположив, что атомы элементов второго периода в образовании молекул участвуют в возбужденном состоянии, т.е. происходит распаривание  $s$ -электронов и переход их на  $p$ -подуровень. Но тут возникает другое несоответствие с опытными данными. Поскольку энергии  $s$ - и  $p$ -электронов различны, то и энергии образуемых ими химических связей должны отличаться, а, следовательно, подобные связи  $\text{Э-H}$  должны иметь разную длину (в зависимости от того, орбитали какого типа принимают участие в их образовании). Согласовать теорию и эксперимент можно, введя предположение об усреднении энергий  $s$ - и  $p$ -подуровней и образовании новых уровней, на которых энергии электронов, находящихся уже на орбиталях другого типа, одинаковы. А раз это так, то по правилу Хунда, в атоме появляется максимальное число неспаренных электронов. Эта гипотеза получила название явления гибридизации, а орбитали, образующиеся в результате усреднения энергий подуровней, называются гибридными. Естественно, что при этом меняются и форма электронных облаков, и их расположение в пространстве. В зависимости от того, какие орбитали участвуют в образовании гибридных орбиталей, рассматривают различные типы гибридизации и пространственные конфигурации образовавшихся гибридных орбиталей (см. рис. 14.). Число получившихся гибридных орбиталей должно быть равно общему числу орбиталей, вступивших в гибридизацию. В зависимости от того, какие орбитали взаимодействуют между собой, рассматривают несколько типов гибридизации:

**$sp$ -гибридизация.** В этом явлении принимают участие  $s$ - и одна  $p$ -орбитали, и в результате образуются две орбитали нового типа, которые называются  $sp$ -гибридными. Эти орбитали имеют форму, показанную на рисунке, оси их лежат на одной прямой, образуя угол  $180^\circ$ . В образовании связей в молекуле  $\text{BeH}_2$  принимают участие  $sp$ -гибридные орбитали атома бериллия и молекула имеет линейное строение;

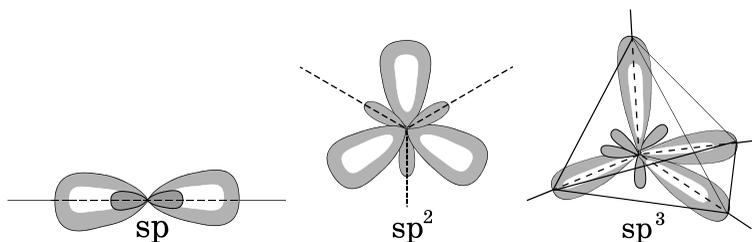


Рис. 14. Пространственное расположение электронных облаков для различных типов гибридизации.

**sp<sup>2</sup>-гибридизация.** Во взаимодействие вступают *s*- и две *p*-орбитали, в результате чего образуются три орбитали нового типа, которые называются sp<sup>2</sup>-гибридными (см. рис. 14.). Оси этих орбиталей лежат в одной плоскости, и углы между ними равны 120°. Например, атом бора в молекуле BF<sub>3</sub> находится в sp<sup>2</sup>-гибридном состоянии, и эта молекула имеет форму правильного треугольника с атомом бора в центре;

**sp<sup>3</sup>-гибридизация.** В этом случае исходными являются *s*- и три *p*-орбитали. В результате гибридизации образуются четыре новые орбитали – sp<sup>3</sup>-гибридные (см. рис. 14.). Оси этих орбиталей направлены от центра к вершинам тетраэдра, углы между осями равны 109°28'. CH<sub>4</sub> – молекула метана, где реализуется этот тип гибридизации, имеет тетраэдрическое расположение атомов водорода. В молекуле аммиака (NH<sub>3</sub>) атом азота тоже находится в sp<sup>3</sup>-гибридном состоянии, три пары электронов являются общими с атомами водорода и участвуют в образовании связей, а одна электронная пара (неподеленная электронная пара) принадлежит только атому азота. Для предсказания геометрии молекулы аммиака атом азота следует поместить в центр тетраэдра, атомы водорода – в три вершины, а неподеленную электронную пару – в четвертую вершину. Естественно, положение этой электронной пары экспериментальными методами зафиксировать невозможно, находят лишь положения атомов водорода и азота. Все это приводит к тому, что молекула аммиака имеет пирамидальную форму. Аналогично можно рассмотреть строение молекулы воды. В ней две неподеленные электронные пары кислорода занимают две вершины тетраэдра, а две другие заняты атомами водорода, что приводит к угловой форме молекулы воды. Описывать геометрию молекулы HF с этих позиций не имеет смысла, т.к. ясно, что она будет линейна, поскольку через две точки можно провести одну прямую линию.

Неподеленная электронная пара образует более размытое «электронное облако», чем связывающая (обобществленная, общая), поэтому она занимает больший объем, приводя к уменьшению валентных углов по сравнению с тетраэдрическими.

Валентные электроны располагаются не только на *s*- и *p*-орбиталях, но и на *d*. Последние также принимают участие в образовании гибридных орбиталей. Осуществляются два случая гибридизации с участием *d*-орбиталей: sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> и sp<sup>3</sup>d. В первом случае молекула реализует

октаэдрическое строение, а во втором образуется тригональная бипирамида.

Предположение об образовании гибридных орбиталей было большим достижением теории валентных связей, но не описывало все возможные пространственные конфигурации молекул, встречающиеся в природе.

Более общую теорию пространственного строения молекул предложил Гиллеспи, исходя из чисто электростатических представлений. Она базировалась на большом экспериментальном материале, обобщенном Сидвиком и Пауэллы. Основные положения теории заключаются в следующем:

*1. Геометрия молекулы или иона определяется исключительно числом электронных пар на валентной оболочке центрального атома.*

*2. Электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга, т.е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались. Геометрические многогранники, реализующиеся при этом, подчиняются формуле Декарта-Эйлера: «число вершин + число граней – число ребер равно двум».*

*3. Область пространства, которую занимает несвязывающая неподеленная пара электронов имеет большие размеры, чем та область, которая занята связывающей электронной парой.*

*4. Размер области пространства, занятой связывающей парой электронов, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда и с уменьшением электроотрицательности центрального атома.*

*5. Две электронные пары двойной связи занимают большую область пространства, чем одна электронная пара простой связи.*

Обозначения, использованные для описания геометрической конфигурации молекул

**A** – многовалентный атом

**X** – атомы, связанные с атомом A

**n** – число атомов X

**E** – неподеленная пара электронов

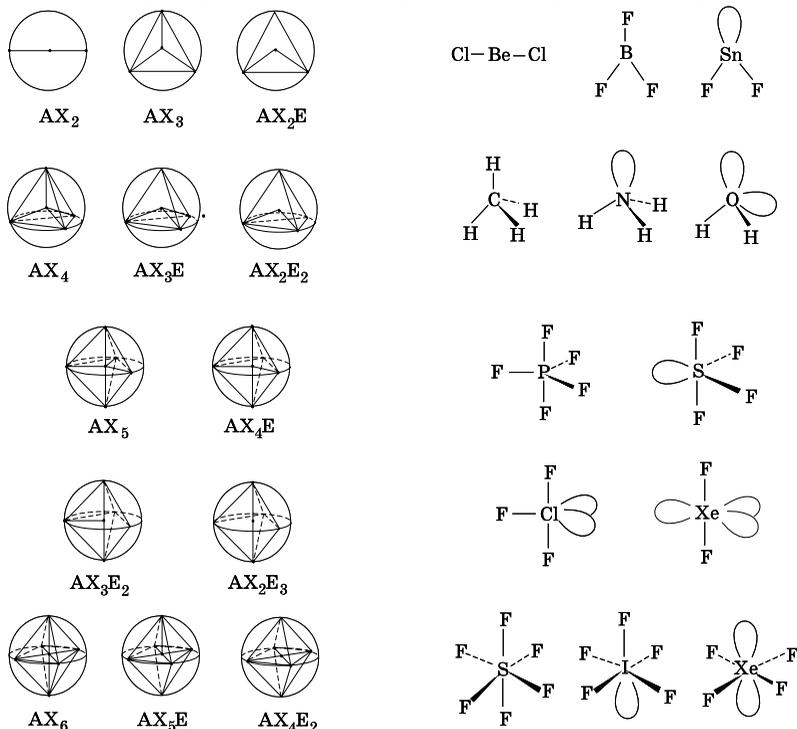
**m** – количество неподеленных электронных пар

Тогда формула молекулы по Гиллеспи записывается так:  $A X_n E_m$ . Геометрия молекулы зависит от суммы  $n + m$ . Число  $n$ , определяющее количество атомов X, непосредственно присоединенных к атому A, равно и его координационному числу. Каждая электронная пара принимается за точечный заряд. Центральный атом A помещается в центр сферы некоторого радиуса, который для однотипных присоединенных атомов X равен длине связи A–X. На поверхности сферы располагаются точечные электронные пары. Применяя правило максимального удаления электронных пар на сфере друг от друга, можно вывести геометрию простейших молекул и ионов, постепенно увеличивая сумму поделенных и неподеленных пар (см. рис. 15.).

Молекулу AX рассматривать не имеет смысла, так как она всегда линейна, сколько бы атом А ни имел неподеленных электронных пар.

Молекула AX<sub>2</sub> также всегда линейна, так как максимальное отталкивание двух электронных пар располагает их на концах диаметра условной сферы.

Три связывающие электронные пары, максимально удаленные друг от друга, образуют правильный треугольник (молекулы AX<sub>3</sub>). В этом случае угол X-A-X равен 120°. Такое строение имеют молекулы BF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>. Если одну из связывающих электронных пар заменить неподеленной парой электронов, молекула будет описываться формулой AX<sub>2</sub>E и иметь угловое строение, причем, согласно третьему правилу Гиллеспи, угол X-A-X станет меньше 120°. Примером такой геометрии может служить молекула SnF<sub>2</sub>.



**Рис. 15.** Зависимость геометрии молекул от расположения атомов и электронных пар на поверхности сферы.

Четыре связывающие пары электронов в пространстве образуют тетраэдр. По Гиллеспи, это тип AX<sub>4</sub>. Угол X-A-X составит 109°28'. Типичными представителями этого типа молекул являются молекулы CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, SnF<sub>4</sub>. Последовательно уменьшая число связывающих пар электронов и увеличивая число неподеленных электронных пар, для молекул типа AX<sub>3</sub>E приходим к их тригональному пирамидальному строению, а для

молекул типа  $AX_2E_2$  – к угловому. Такая геометрия получается, если в вершинах тетраэдра последовательно локализируются неподеленные электронные пары, что приводит к уменьшению тетраэдрического угла. Примером молекулы типа  $AX_3E$  является молекула аммиака  $NH_3$ , а типа  $AX_2E_2$  – молекула воды  $H_2O$ .

Координационное число “пять” реализуется в молекулах типа  $AX_5$ . Примерами подобных молекул являются пентафторид и пентахлорид фосфора ( $PF_5$ ,  $PCl_5$ ). Пять атомов галогенов в пространстве занимают вершины тригональной бипирамиды. Три атома располагаются в экваториальной плоскости, образуя равнобедренный треугольник, а два – соответственно над и под этой плоскостью. Расстояние  $A-X$  от центра молекулы до одной из вершин пирамиды, называемое аксиальным, больше аналогичного экваториального. Валентный угол между связями, лежащими в экваториальной плоскости, равен  $120^\circ$ , а в аксиальной –  $180^\circ$ . При выводе геометрической формы молекул, являющимися производными от тригональной бипирамиды, для неподеленных электронных пар возникают две альтернативные возможности расположения. При аксиальном расположении она испытывает отталкивание от трех близлежащих атомов, а в экваториальной – от двух. Поэтому первые неподеленные пары электронов всегда занимают экваториальное положение как энергетически наиболее выгодное. Примером может служить молекула тетрафторида серы  $SF_4$ , которая имеет форму качелей или дисфеноида. В молекулах типа  $AX_3E_2$ , таких, как  $ClF_3$  или  $ICl_3$ , вторая неподеленная электронная пара располагается также в экваториальной плоскости. Поэтому все четыре атома находятся в одной плоскости, напоминая по форме букву Т. За счет того, что неподеленная пара электронов занимает область пространства большего размера, происходит искажение соответствующих валентных углов в сторону их уменьшения. Третья неподеленная пара электронов, также занимая положение в экваториальной плоскости, преобразует Т-образную молекулу в линейную. Представителем молекул типа  $AX_2E_3$  является молекула  $XeF_2$ .

Наиболее выгодное размещение шести атомов  $X$  вокруг центрального атома  $A$  – октаэдрическое. Молекулы типа  $AX_6$ , например  $SF_6$ , имеют форму октаэдра. Первая неподеленная пара электронов занимает любую из вершин октаэдра, превращая его в квадратную пирамиду. Примером молекулы типа  $AX_5E$  может служить  $IF_5$ . Для второй электронной пары имеются две возможности расположения: по соседству с первой (цис-положение) и напротив нее (транс-положение). Максимальное отталкивание заставляет принять транс-ориентацию двух электронных пар. Вследствие этого молекулы типа  $AX_4E_2$  имеют форму квадрата, например,  $XeF_4$ . Увеличивая дальше число неподеленных пар электронов для молекул типа  $AX_3E_3$  и  $AX_2E_4$ , легко прийти к выводу соответственно о Т-образном и линейном их строении. Примеры веществ с таким типом молекул неизвестны.

Аналогичным образом, исходя из теории максимального отталкивания электронных пар, можно предсказать строение молекул с числом

электронных пар более шести. Но соединения такого состава практически в дальнейшем встречаться не будут, и поэтому ограничимся лишь рассмотрением геометрии молекул, описанных выше.

Таким образом, теория валентных связей и максимального отталкивания электронных пар обладает лишь предсказательной силой в обосновании геометрии молекул. Объяснить же многие другие экспериментальные факты они не могут. Эти методы несостоятельны при описании электрондефицитных молекул, таких как бороводороды, с нечетным числом электронов. Они также испытывают большие трудности при объяснении цвета соединений и предсказании их магнитных свойств.

### 3.3. Метод молекулярных орбиталей

Большой предсказательной силой обладает метод молекулярных орбиталей (МО). В нем молекула рассматривается как единая система ядер и электронов. Последние находятся в общем пользовании всех ядер атомов, образующих молекулу. Таким образом, **метод МО химическую связь рассматривает как многоцентровую и многоэлектронную**. В этом случае для приближенного решения уравнения Шредингера волновая функция, соответствующая молекулярной орбитали, задается как линейная комбинация атомных орбиталей, т.е. как сумма и разность атомных волновых функций с коэффициентами, указывающими на долю их вклада в образование молекулярной орбитали:

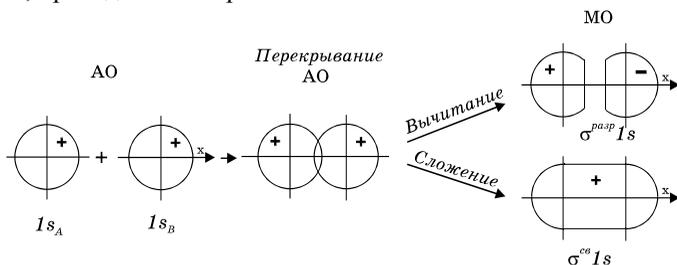
$$\Psi_+ = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2,$$

$$\Psi_- = c_3\Psi_1 - c_4\Psi_2.$$

Полученный метод получил название линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО-МО).

В методе ЛКАО МО для образования устойчивой молекулярной орбитали необходимо, чтобы энергии атомных орбиталей были близки друг к другу. Кроме того, нужно, чтобы их симметрия не сильно отличалась. При выполнении этих двух требований коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  должны быть близкими по своим значениям, а это, в свою очередь, обеспечивает максимальное перекрывание электронных облаков. При сложении атомных орбиталей образуется молекулярная орбиталь, энергия которой понижается относительно энергий атомных орбиталей. Такая молекулярная орбиталь называется **связывающей**. Волновая функция, соответствующая связывающей орбитали, получается в результате сложения волновых функций с одинаковым знаком. Электронная плотность при этом концентрируется между ядрами, и волновая функция принимает положительное значение. При вычитании атомных орбиталей энергия молекулярной орбитали повышается. Эта орбиталь называется **разрыхляющей**. Электронная плотность в этом случае располагается за ядрами, а между ними равна нулю. Волновая функция в двух образовавшихся электронных облаках имеет противоположные знаки, что

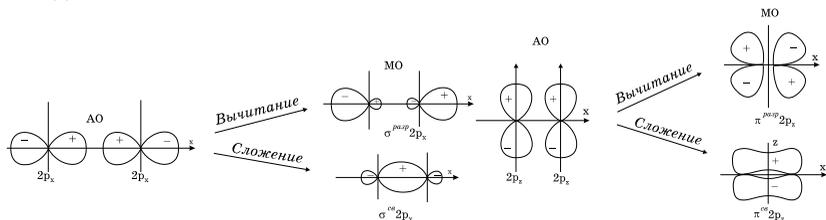
хорошо видно из схемы образования связывающей и разрыхляющей орбиталей, приведенной на рис. 16:



**Рис. 16.** Схема образования связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей.

Когда атомная орбиталь одного из атомов вследствие большой разницы в энергии или симметрии не может взаимодействовать с атомной орбиталью другого атома, она переходит в энергетическую схему молекулярных орбиталей молекулы с энергией, соответствующей ей в атоме. Орбиталь этого типа называется **несвязывающей**.

Классификация орбиталей на  $\sigma$  или  $\pi$  производится в соответствии с симметрией их электронных облаков аналогично  $\sigma$ - и  $\pi$ -связям в методе валентных связей:  $\sigma$ -орбиталь имеет такую симметрию электронного облака, при которой поворот ее вокруг оси, соединяющей ядра, на  $180^\circ$  приводит к орбитали, по форме не отличимой от первоначальной. Знак волновой функции при этом не меняется. В случае же  $\pi$ -орбитали при повороте ее на  $180^\circ$  знак волновой функции меняется на противоположный. Отсюда следует, что  $s$ -электроны атомов при взаимодействии между собой могут образовывать только  $\sigma$ -орбитали, а три (шесть)  $p$ -орбитали атома – одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -орбитали, причем  $\sigma$ -орбиталь возникает при взаимодействии  $p_x$  атомных орбиталей, а  $\pi$ -орбиталь – при взаимодействии  $p_y$  и  $p_z$ . Молекулярные  $\pi$ -орбитали повернуты относительно межъядерной оси на  $90^\circ$ . Здесь наблюдается полная аналогия с методом валентных связей.



**Рис. 17.** Схема образования связывающих и разрыхляющих орбиталей для  $2p$ -атомных орбиталей.

Для того чтобы отличать связывающие и разрыхляющие орбитали друг от друга, а также их происхождение, принята следующая система обозначений. Связывающая орбиталь обозначается сокращением «св»,

располагающимся справа сверху после греческой буквы, обозначающей орбиталь, а разрыхляющая – соответственно «разр». Принято еще одно обозначение: звездочкой помечаются разрыхляющие орбитали, а без звездочки – связывающие. После обозначения молекулярной орбитали пишется обозначение атомной орбитали, которой молекулярная обязана своим происхождением, например,  $\pi^{\text{разр}}2p_y$ . Это означает, что молекулярная орбиталь  $\pi$ -типа, разрыхляющая, образовалась при взаимодействии 2  $p_y$ -атомных орбиталей (см. рис. 17):

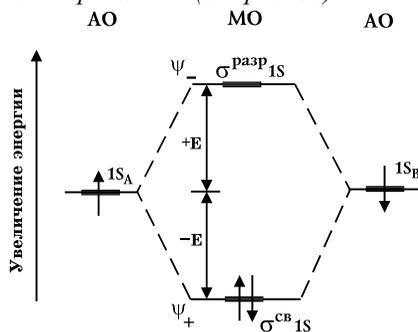
При рассмотрении электронного строения молекулы с точки зрения метода молекулярных орбиталей (МО) нужно руководствоваться следующими правилами:

1. Электроны в молекуле, как и в атоме, занимают соответствующие орбитали, которые характеризуются своим набором квантовых чисел;

2. Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей участвующих в их образовании;

3. Распределение электронов по молекулярным орбиталям, так же как и в атоме, подчиняется принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда;

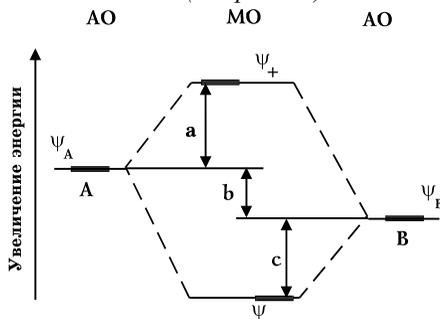
4. Для молекул, образованных атомами одного химического элемента (гомоядерных), выигрыш в энергии за счет образования связывающей орбитали компенсируется повышением энергии разрыхляющей орбитали. На энергетической диаграмме обе орбитали располагаются симметрично относительно атомных орбиталей (см. рис. 18):



**Рис. 18.** Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гомоядерных молекул (на примере молекулы водорода)

5. В гетероядерных (разноэлементных) молекулах связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям более электроотрицательного атома (В), а разрыхляющие – ближе к орбитали менее электроотрицательного атома (А). Разность в энергиях исходных атомных орбиталей ( $b$ ) равна полярности связи. Эта разность является мерой ионности связи, а разность в энергиях между связывающей

орбиталью и атомной орбиталью более электроотрицательного атома определяет ковалентность связи. (см. рис. 19):

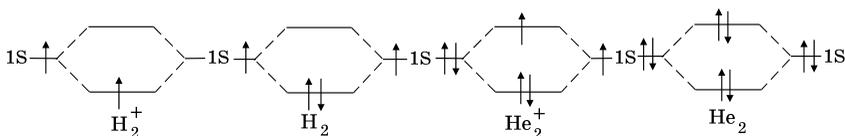


**Рис. 19.** Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гетероядерной молекулы.

6. Кратность химической связи равна половине разности числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях, и числа электронов на разрыхляющих.

Для примера разберем энергетические диаграммы и электронное строение гетероядерных и гомоядерных молекул и ионов, образованных двумя атомами элементов первого и второго периодов Периодической системы.

У элементов первого периода валентной орбиталью является  $1s$ -орбиталь. Эти две атомных орбитали образуют две  $\delta$ -молекулярные орбитали – связывающую и разрыхляющую. Рассмотрим электронное строение молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ . Он имеет один электрон, который будет занимать более энергетически выгодную  $s$ -связывающую орбиталь. В соответствии с правилом подсчета кратности связи она будет равна 0,5, а так как в ионе имеется один неспаренный электрон,  $\text{H}_2^+$  будет обладать парамагнитными свойствами. Электронное строение этого иона запишется по аналогии с электронным строением атома так:  $\uparrow^{cb} 1s^1$ . Появление второго электрона на  $s$ -связывающей орбитали приведет к энергетической диаграмме, описывающей молекулу водорода, возрастанию кратности связи до единицы и диамагнитным свойствам. Возрастание кратности связи повлечет за собой и увеличение энергии диссоциации молекулы  $\text{H}_2$  и более короткому межъядерному расстоянию по сравнению с аналогичной величиной у иона водорода. Электронное строение  $\text{H}_2$  можно записать так:  $\uparrow\downarrow^{cb} 1s^2$ .



Двухатомная молекула  $\text{He}_2$  существовать не будет, так как имеющиеся у двух атомов гелия четыре электрона расположатся на связывающей и разрыхляющей орбиталях, что приводит к нулевой кратности связи. Но в то же время ион  $\text{He}_2^+$  будет устойчив и кратность связи в нем равна 0,5. Так же, как и ион водорода, этот ион будет обладать парамагнитными свойствами

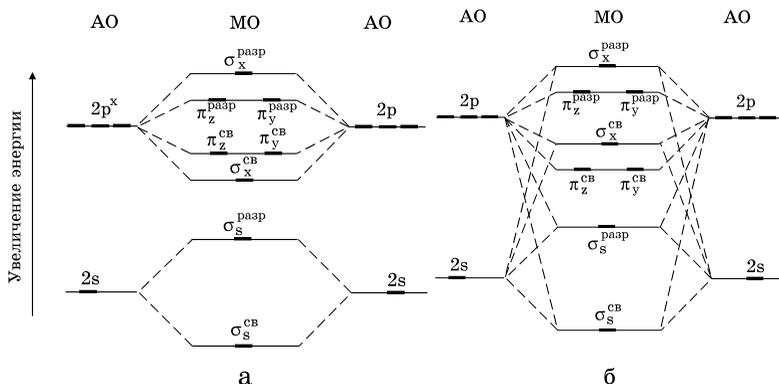
У элементов второго периода появляются еще четыре атомных орбитали:  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , которые будут принимать участие в образовании молекулярных орбиталей. Различие в энергиях  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей велико, и они не будут взаимодействовать между собой с образованием молекулярных орбиталей. Эта разница в энергиях при переходе от первого элемента к последнему будет увеличиваться. В связи с этим обстоятельством электронное строение двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода будет описываться двумя энергетическими диаграммами, отличающимися порядком расположения на них  $\delta^{cb}2p_x$  и  $\square^{cb}2p_{y,z}$ . При относительной энергетической близости  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей, наблюдаемой в начале периода, включая атом азота, электроны, находящиеся на  $\diamond^{пазр}2s$ - и  $\diamond^{cb}2p_x$ -орбиталях, взаимно отталкиваются. Поэтому  $\square^{cb}2p_y$ - и  $\square^{cb}2p_z$ -орбитали оказываются энергетически более выгодными, чем  $\diamond^{cb}2p_x$ -орбиталь. На рис.20 представлены обе диаграммы. Так как участие  $1s$ -электронов в образовании химической связи незначительно, их можно не учитывать при электронном описании строения молекул, образованных элементами второго периода.

Представленные на рис. 20 энергетические диаграммы, подтвержденные спектроскопическими данными, показывают следующий порядок размещения молекулярных орбиталей с увеличением энергии от  $\text{Li}_2$  до  $\text{N}_2$  включительно:

$$\begin{aligned} & \diamond^{cb}1s < \diamond^{пазр}1s \ll \diamond^{cb}2s < \diamond^{пазр}2s < \\ & < \square^{cb}2p_y = \square^{cb}2p_z < \diamond^{cb}2p_x < \square^{пазр}2p_y < \square^{пазр}2p_z \ll \diamond^{пазр}2p_x, \end{aligned}$$

а от  $\text{O}_2$  и далее:

$$\begin{aligned} & \diamond^{cb}1s < \diamond^{пазр}1s < \diamond^{cb}2s < \diamond^{пазр}2s \ll \diamond^{cb}2p_x < \\ & < \square^{cb}2p_y = \square^{cb}2p_z < \square^{пазр}2p_y < \square^{пазр}2p_z < \diamond^{пазр}2p_x. \end{aligned}$$



**Рис. 20.** Энергетические диаграммы уровней двухатомных молекул при значительном и незначительном энергетическом различии атомных  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей

Второй период системы открывают литий и бериллий, у которых внешний энергетический уровень содержит лишь  $s$ -электроны. Для этих элементов схема молекулярных орбиталей ничем не будет отличаться от энергетических диаграмм молекул и ионов водорода и гелия, с той лишь разницей, что у последних она построена из  $1s$ -электронов, а у  $\text{Li}_2$  и  $\text{Be}_2$  — из  $2s$ -электронов.  $1s$ -электроны лития и бериллия можно рассматривать как несвязывающие, т.е. принадлежащие отдельным атомам. Здесь будут наблюдаться те же закономерности в изменении порядка связи, энергии диссоциации и магнитных свойств. Ион  $\text{Li}_2^+$  имеет один неспаренный электрон, расположенный на  $\sigma_s^{\text{раар}}$ -орбитали — ион парамагнитен. Появление второго электрона на этой орбитали приведет к увеличению энергии диссоциации молекулы  $\text{Li}_2$  и возрастанию кратности связи с 0,5 до 1. Магнитные свойства приобретут диамагнитный характер. Третий  $s$ -электрон расположится на  $\sigma_s^{\text{раар}}$ -орбитали, что будет способствовать уменьшению кратности связи до 0,5 и, как следствие этого, понижению энергии диссоциации. Такое электронное строение имеет парамагнитный ион  $\text{Be}_2^+$ . Молекула  $\text{Be}_2$ , так же как и  $\text{He}_2$ , существовать не может из-за нулевого порядка связи. У этих молекул число связывающих электронов равно числу разрыхляющих.

Дальнейшее заполнение молекулярных энергетических уровней для двухатомных гомоядерных молекул и некоторых ионов элементов второго периода показано на рис. 21.

Как видно из рисунка, по мере заполнения связывающих орбиталей энергия диссоциации молекул увеличивается, а с появлением электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшается. Ряд заканчивается нестабильной молекулой  $\text{Ne}_2$ . Из рисунка также видно, что удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к повышению кратности связи и, как следствие этого, увеличению энергии диссоциации и уменьшению межъядерного расстояния. Ионизация молекулы, сопровождаемая

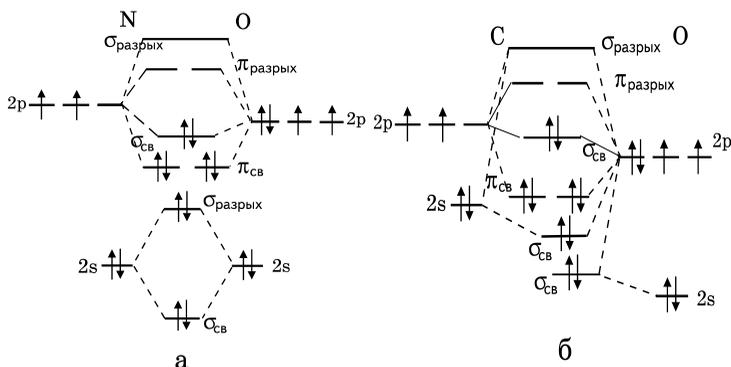
удалением связывающего электрона дает прямо противоположный эффект. Сравните энергетические диаграммы следующих двух пар молекул и ионов:  $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2$ , приведенные на рис. 21:

Молекулярные орбитали	$B_2$	$C_2$	$N_2^+$	$N_2$		$O_2^+$	$O_2$	$F_2$	$(Ne_2)$
$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	—	$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{разр}}, \pi_z^{\text{разр}}$	—	—	—	—	$\pi_y^{\text{разр}}, \pi_z^{\text{разр}}$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_x^{\text{св}}$	—	—	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\pi_y^{\text{св}}, \pi_z^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_y^{\text{св}}, \pi_z^{\text{св}}$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_x^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{разр}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_s^{\text{разр}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_s^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	1	2	2,5	3		2,5	2	1	0
Межъядерное расстояние, А	1,59	1,31	1,12	1,10		1,12	1,21	1,42	—
Энергия диссоциации, кДж/моль	288,4	627	828	940		629	494	151	—

*Рис. 21. Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов элементов второго периода Периодической системы*

**Гетероядерные молекулы.** Из двухатомных молекул самой прочной является молекула азота, кратность связи в которой равна трем. Логично предположить, что у гетероядерных молекул и однозарядных ионов, имеющих одинаковое число электронов с  $N_2$  – четырнадцать, – кратность связи будет такой же. Такими молекулами являются  $CO$ ,  $BF$ ,  $BeNe$  и ионы  $CN^-$ ,  $NO^+$ ,  $CF^+$ ,  $BO^-$ . По аналогии с молекулой азота они должны обладать высокими значениями энергий диссоциации. Такой вывод нетрудно сделать, распространяя схему молекулярных орбиталей гомоядерных молекул на гетероядерные. При этом надо учитывать, что 2- и  $p$ -орбитали с увеличением заряда ядра понижают свою энергию, а расщепление между ними по энергии растет.

Вследствие этого появляются существенные отличия в образовании молекулярных орбиталей у некоторых гетероядерных молекул от гомоядерных. Проиллюстрируем это утверждение на примере иона  $NO^+$  и молекулы  $CO$ .



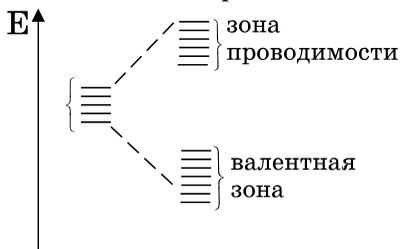
**Рис. 22.** Энергетические диаграммы для иона  $\text{NO}^+$  (а) и молекулы  $\text{CO}$  (б).

Поскольку заряды ядер атомов азота и кислорода отличаются на единицу, существенного отличия в энергиях их атомных орбиталей не наблюдается и схема молекулярных орбиталей иона  $\text{NO}^+$  будет аналогична схеме молекулярных орбиталей молекулы азота (см. рис. 22а). Все орбитали атома кислорода по энергии расположены ниже, чем соответствующие атомные орбитали атома углерода, т.к. заряд ядра кислорода на две единицы больше. Результатом этих энергетических различий будет существенное отличие молекулярных орбиталей оксида углерода от молекулярных орбиталей иона  $\text{NO}^+$  (см. рис. 22б).  $2s$ -орбиталь кислорода располагается значительно ниже  $2s$ -орбитали углерода, следствием чего является их слабое взаимодействие, приводящее к образованию слабосвязывающей  $\sigma$ -орбитали, энергия которой практически не отличается от атомной  $2s$ -орбитали кислорода. В то же время энергии  $2p$ -орбиталей кислорода и  $2s$ -орбитали углерода близки. Эта близость приводит к образованию двух  $\sigma$ -связывающей и  $\sigma$ -разрыхляющей орбиталей. Если верхняя занятая  $\sigma$ -орбиталь в ионе  $\text{NO}^+$  обладает ярко выраженным связывающим характером, то в молекуле  $\text{CO}$  эта орбиталь является слаборазрыхляющей. Поэтому ион  $\text{CO}^+$  имеет энергию диссоциации несколько большую, чем молекула  $\text{CO}$ . Образование других перечисленных выше молекул и ионов сомнительно, т.к. в них энергетические различия еще больше, чем у  $\text{CO}$ .

**Металлическая связь.** В отличие от ионных и ковалентных соединений металлы отличаются высокой электропроводностью и теплопроводностью. Высокая электропроводность металлов указывает на то, что электроны свободно могут передвигаться во всем его объеме. Иными словами металл можно рассматривать как кристалл, в узлах решетки которого расположены ионы, связанные электронами, находящимися в общем пользовании, т.е. в металлах имеет место сильно нелокализованная химическая связь. Совокупность электронов, обеспечивающих эту связь, называют электронным газом.

Более общий подход к представлению о ионных, ковалентных и металлических кристаллах можно получить, применяя представление

метода молекулярных орбиталей к ним. Предположим, что твердое тело представляет из себя единую молекулу, образованную большим числом атомов. Внешние орбитали этих атомов при взаимодействии образуют связывающие и несвязывающие молекулярные орбитали. Энергетические зоны, образованные связывающими молекулярными орбиталями, называют **валентной зоной**. Зона, объединяющая несвязывающие орбитали, называется **зоной проводимости**. Энергетические различия электронов в пределах зоны малы, и изменение их энергии в зоне можно представить как непрерывную полосу энергии. Между зоной проводимости и валентной зоной отсутствуют какие-либо уровни энергий. Поэтому там электроны находиться не могут. Энергетическая зона, разделяющая валентную зону и зону проводимости, носит название **запрещенной**.



**Рис. 23.** Энергетические зоны в кристалле, образованные атомными орбиталями.

Электропроводность в твердом теле обеспечивается преодолением электронами запрещенной зоны, т.е. протекание электрического тока обеспечивается переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. В зависимости от ширины запрещенной зоны все твердые тела можно разделить на три класса: диэлектрики, полупроводники и проводники-металлы. Для изоляторов ширина запрещенной зоны составляет более 3 электронвольт, для полупроводников она лежит в пределах от 0,1 до 3 эВ. В металлах вследствие перекрытия валентной зоны и зоны проводимости запрещенная зона практически отсутствует.

**Таблица 3.1**

Число электронных пар	Координация
2	Линейная
3	Правильный треугольник
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр

**Таблица 3.2**

Число электронных пар	Координация	$n$	$m$	Тип молекул	Форма молекул	Примеры
2	Линейная	2	0	$AH_2$	Линейная	$BeH_2, BeCl_2$

4	Тетраэдр	4	0	$AX_4$	Тетраэдр	$CH_4, SiCl_4$
		3	1	$AX_3E$	Тригональная пирамида	$NH_3, PCl_3$
		2	2	$AX_2E_2$	Угловая	$H_2O, SCl_2$
5	Тригональная бипирамида	5	0	$AX_5$	Тригональная бипирамида	$PCl_5, AsF_5$
		4	1	$AX_4E$	Дисфеноид	$SF_4$
		3	2	$AX_3E_2$	T-образная	$ClF_3$
		2	3	$AX_2E_3$	Линейная	$XeF_2$
6	Октаэдр	6	0	$AX_6$	Октаэдр	$SF_6$
		5	1	$AX_5E$	Квадратная пирамида	$BrF_5$
		4	2	$AX_4E_2$	Плоский квадрат	$XeF_4$

## Оглавление

---

ГЛАВА I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	3
1.1. <i>Строение вещества</i> .....	3
1.2. <i>Количественные соотношения в химии</i> .....	9
1.3. <i>Химические символы и формулы</i> .....	13
ГЛАВА II. СТРОЕНИЕ АТОМА.....	20
2.1. <i>Ранние модели атома</i> .....	20
2.2. <i>Квантовомеханическая модель строения атома</i> .....	26
ГЛАВА III. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	41
3.1. <i>Заголовок</i> .....	41
3.2. <i>Метод валентных связей</i> .....	47
3.3. <i>Метод молекулярных орбиталей</i> .....	53

*Юрий Михайлович КОРЕНЕВ  
В. П. ОВЧАРЕНКО*

# Общая и неорганическая химия

## Часть I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, СТРОЕНИЕ АТОМА,  
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Художественный и технический редактор  
*И. Н. Коровин*

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97

Подписано в печать \_\_. \_\_.99. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офс. № 1.  
Офсетная печать. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 2,25. Уч.-изд. л. 2,5. Тираж \_\_ экз.

Школа имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного  
центра

Московского Государственного университета им. М. В. Ломоносова  
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11

тел. 449-33-64

e-mail: adm@aesc.msu.ru

Ордена “Знак Почета” Издательство Московского университета  
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7

Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко, Е.Н.Егоров

---

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Часть II**

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Школа имени А.Н.Колмогорова  
Издательство Московского университета

2000

УДК 546  
ББК 24.1  
К 66

Рецензент

доцент *Л.А.Куликов*  
(химический факультет МГУ)

**Корнев Ю.М., Овчаренко В.П., Егоров Е.Н.**  
К 66    Общая и неорганическая химия. Курс лекций. Часть II. Основные классы неорганических соединений. — М.: Школа имени А. Н. Колмогорова, Издательство Московского университета, 2000. — 36 с.

ISBN 5-211-03933-5

Настоящее учебное пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, и читаемого учащимся химико-биологического отделения Школы имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ.

Пособие знакомит с основными классами неорганических соединений, их свойствами и способами получения.

УДК 546  
ББК 24.1

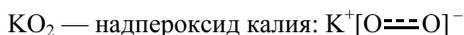
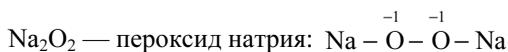
ISBN 5-211-03933-5

© Ю.М.Корнев, В.П.Овчаренко, Е.Н.Егоров, 1999 г.  
© И.Н.Коровин, А.Т.Клименко — оформление, 2001 г.

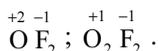
## Оксиды

**Оксиды** — соединения, образованные атомами двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления (-2).

К оксидам относятся все соединения элементов с кислородом, например  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , кроме содержащих атомы кислорода, связанные химической связью друг с другом (пероксиды, надпероксиды, озониды), например,



и соединения фтора с кислородом ( $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ), которые следует называть не *оксидами фтора*, а *фторидами кислорода*, т. к. степень окисления кислорода в них положительная:



### § 1. Физические свойства оксидов

Температуры плавления и кипения оксидов меняются в очень широком интервале. При комнатной температуре они, в зависимости от типа кристаллической решетки, могут находиться в различных агрегатных состояниях. Это определяется природой химической связи в оксидах, которая может быть ионной или ковалентной полярной.

В газообразном и жидком состояниях при комнатной температуре находятся оксиды, образующие молекулярные кристаллические решетки. С увеличением полярности молекул температуры плавления и кипения повышаются, см. табл. 1.

**Таблица 1**  
Температуры плавления и кипения некоторых оксидов  
(давление 101,3 кПа)

	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{SO}_2$	$\text{ClO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{O}$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-78 ( $T_{\text{возгоки}}$ )	-205	-75,46	-59	16,8	-93,4	0
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$		-191,5	-10,1	9,7	44,8	87	100

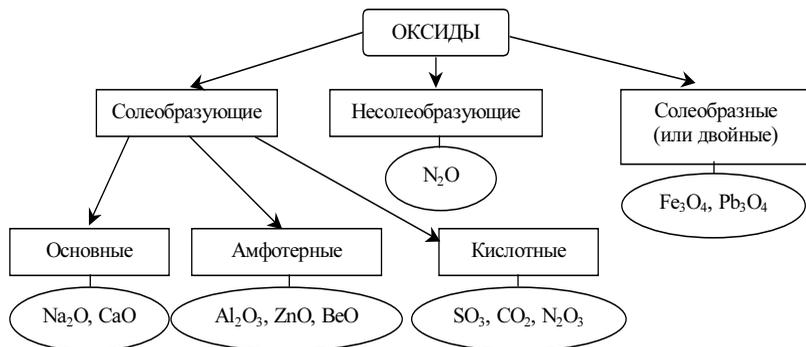
Оксиды, образующие ионные кристаллические решетки, например,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  и др. являются твердыми веществами, имеющими очень высокие температуры плавления ( $> 1\,000^\circ\text{C}$ ).

В некоторых оксидах связи ковалентные полярные. Они образуют кристаллические решетки, где атомы элемента связаны несколькими “мостиковыми” атомами кислорода, образуя бесконечную трехмерную сеть, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BeO}$  и эти оксиды тоже имеют очень высокие температуры плавления.

## § 2. Классификация оксидов и закономерности изменения химических свойств

### 2.1. Классификация оксидов по химическим свойствам

По химическим свойствам оксиды разделяются на следующие типы:

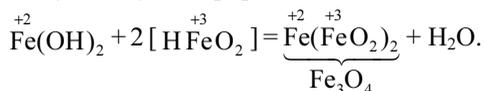


*Несолеобразующими* называются оксиды, которым не соответствуют ни кислоты, ни основания.

*Солеобразными оксидами* называются двойные оксиды, в состав которых входят атомы одного металла в разных степенях окисления.

Металлы, проявляющие в соединениях несколько степеней окисления, образуют двойные, или солеобразные оксиды. Например,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (формулы этих оксидов могут быть записаны также в виде  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ;  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  соответственно).

Например,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ : представляет собой основной оксид  $\text{FeO}$  химически связанный с амфотерным оксидом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который в данном случае проявляет свойства кислотного оксида. И  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *формально* можно рассматривать как соль, образованную основанием  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и кислотой  $[\text{HFeO}_2]$ , которая не существует в природе:



От гидрата оксида свинца (IV), как от кислоты, и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , как основания, могут быть получены два двойных оксида —  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (сурик), которые можно рассматривать как соли. Первый является свинцовой солью

метасвинцовой кислоты ( $\text{H}_2\text{PbO}_3$ ), а второй — ортосвинцовой кислоты ( $\text{H}_4\text{PbO}_4$ ).

Среди оксидов, особенно среди оксидов d-элементов, много соединений переменного состава (бертолиды), содержание кислорода в которых не соответствует стехиометрическому составу, а изменяется в довольно широких пределах, например, состав оксида титана(II)  $\text{TiO}$  изменяется в пределах  $\text{TiO}_{0,65} - \text{TiO}_{1,25}$ .

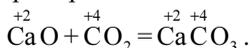
*Солеобразующими оксидами* называются оксиды, которые образуют соли. Оксиды этого типа делятся на три класса: *основные*, *амфотерные* и *кислотные*.

*Основными оксидами* называются оксиды, элемент которых при образовании соли или основания становится катионом.

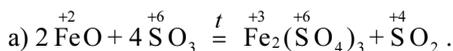
*Кислотными оксидами* называются оксиды, элемент которых при образовании соли или кислоты входит в состав аниона.

*Амфотерными оксидами* называются оксиды, которые в зависимости от условий реакции могут проявлять как свойства кислотных, так и свойства основных оксидов.

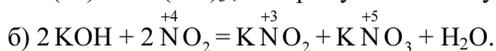
При образовании солей степени окисления элементов, образующих оксиды, *не изменяются*, например:



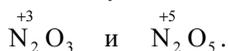
Если при образовании соли происходит изменение степеней окисления элементов, образующих оксиды, то получившуюся соль следует отнести к соли другой кислоты или другого основания, например,



$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  представляет собой соль образованную серной кислотой и гидроксидом железа(III) —  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , которому соответствует оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Образовавшиеся соли являются солями азотистой ( $\overset{+3}{\text{HNO}}_2$ ) и азотной ( $\overset{+5}{\text{HNO}}_3$ ) кислот, которым соответствуют оксиды



## 2.2. Закономерности изменения свойств оксидов

Увеличение степени окисления элемента и уменьшение радиуса его иона (при этом происходит уменьшение эффективного отрицательного

заряда на атоме кислорода  $-\delta_{\text{O}}$ ) делают оксид более кислотным. Это и объясняет закономерное изменение свойств оксидов от основных к амфотерным и далее к кислотным.

а) В одном периоде при увеличении порядкового номера происходит усиление кислотных свойств оксидов и увеличение силы соответствующих им кислот.

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
основный оксид, сильное основание	основный оксид, слабое основание	амфотерный оксид, амфотерный гидроксид	кислотный оксид, очень слабая кислота	кислотный оксид, кислота средней силы	кислотный оксид, сильная кислота	кислотный оксид, очень сильная кислота

**Таблица 2**  
Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от эффективного заряда на атоме кислорода

Оксид	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{1023}$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
Эффективный заряд, $\delta_{\text{O}}$	-0,81	-0,42	-0,31	-0,23	-0,13	-0,06	-0,01
Кислотно-основные свойства оксида	Основный	Основный	Амфотерный	Кислотный			

б) В главных подгруппах периодической системы при переходе от одного элемента к другому сверху вниз наблюдается усиление основных свойств оксидов:



в) При повышении степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства оксида и ослабевают основные:

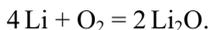
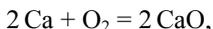
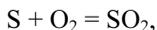
**Таблица 3**  
Зависимость кислотно-основных свойств от степени окисления металлов

$\overset{+2}{\text{CrO}}$ основный оксид	$\overset{+3}{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ амфотерный оксид	—	$\overset{+6}{\text{CrO}_3}$ кислотный оксид	—
$\overset{+2}{\text{FeO}}$ основный оксид	$\overset{+3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ амфотерный оксид	—	—	—
$\overset{+2}{\text{MnO}}$ основный оксид	$\overset{+3}{\text{Mn}_2\text{O}_3}$ амфотерный оксид с преобладанием основных свойств	$\overset{+4}{\text{MnO}_2}$ амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств	$\overset{+6}{\text{MnO}_3}$ кислотный оксид	$\overset{+7}{\text{Mn}_2\text{O}_7}$ кислотный оксид

### § 3. Способы получения оксидов

Оксиды могут быть получены в результате различных химических реакций.

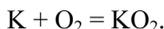
1°. При взаимодействии простых веществ (за исключением золота, платины и инертных газов) с кислородом:



При горении других *щелочных* металлов в кислороде образуются пероксиды:



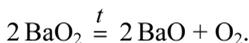
или надпероксиды:



Оксиды этих металлов могут быть получены при взаимодействии пероксида (или надпероксида) с соответствующим металлом:

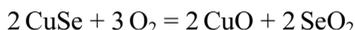
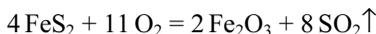


или при термическом их разложении:

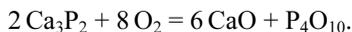
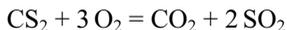
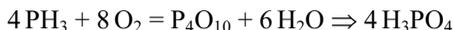


2°. В результате горения бинарных соединений в кислороде:

а) обжиг халькогенидов:



б) горение гидридов и фосфидов.



3°. При термическом разложении солей:

а) *карбонатов*:

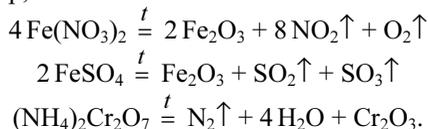


Карбонаты щелочных металлов (за исключением карбоната лития) плавятся без разложения.

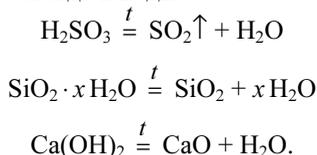
б) *нитратов*:



в) Если соль образована катионом металла, проявляющим переменные степени окисления и анионом кислоты, обладающей окислительными свойствами, то могут образоваться оксиды с другими степенями окисления элементов, например,



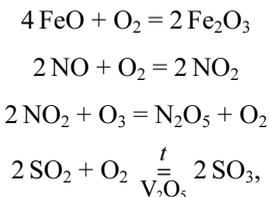
4°. Термическое разложение оснований и кислородсодержащих кислот приводит к образованию оксида и воды:



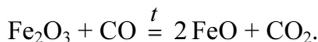
Гидроксиды щелочных металлов плавятся без разложения.

5°. Если химический элемент в своих соединениях проявляет различные степени окисления и образует несколько оксидов, то:

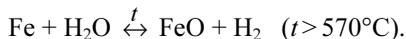
а) при окислении низших оксидов можно получить оксиды, в которых соответствующий элемент находится в более высокой степени окисления:



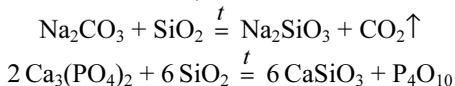
б) и, аналогично, при восстановлении высших оксидов можно получить низшие оксиды:

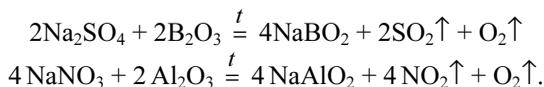


6°. Некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, могут при высокой температуре вытеснять водород из воды. При этом также образуется оксид металла:



7°. При нагревании солей с кислотными оксидами. Направление реакции в этом случае зависит от относительной летучести оксидов — менее летучий оксид вытесняет более летучий оксид из соли:

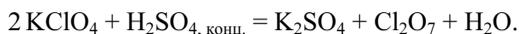
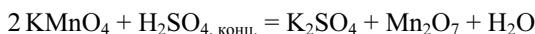
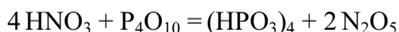




8°. При взаимодействии металлов с кислотами-окислителями происходит частичное восстановление кислотообразующего элемента с образованием оксида:



9°. При действии водоотнимающих веществ на кислоты или соли:



10°. При взаимодействии солей слабых неустойчивых кислот с растворами сильных кислот:



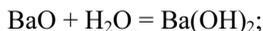
## § 4. Химические свойства оксидов

### 4.1. Основные оксиды

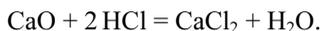
К основным оксидам относятся:

- оксиды всех металлов главной подгруппы первой группы (щелочные металлы Li – Fr),
- главной подгруппы второй группы, начиная с магния (Mg – Ra) и
- оксиды переходных металлов в низших степенях окисления, например, MnO, FeO.

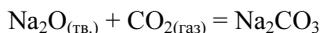
1°. Оксиды наиболее активных металлов (щелочных и щелочноземельных, начиная с кальция) при *обычных* условиях непосредственно взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды, которые являются сильными, растворимыми в воде основаниями — *щелочами*, например,



2°. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами образуя соли:



3°. Также к образованию соли приводит взаимодействие их с кислотными оксидами:





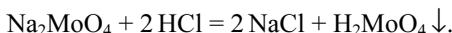
## 4.2. Кислотные оксиды

Большинство оксидов неметаллов являются кислотными оксидами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  и др.). Оксиды переходных металлов в высших степенях окисления проявляют преимущественно также свойства кислотных оксидов, например:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

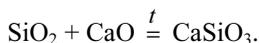
1°. Кислотные оксиды реагируют с водой с образованием соответствующих кислот:



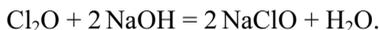
Некоторые оксиды, например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и др. с водой непосредственно не взаимодействуют и соответствующие им кислоты могут быть получены косвенным путем:



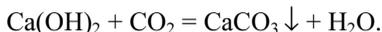
2°. Взаимодействие кислотных оксидов с основными оксидами приводит к образованию солей:



3°. Также к образованию солей ведет реакция кислотного оксида с основанием.



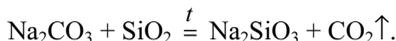
Если кислотный оксид является ангидридом многоосновной кислоты, то в зависимости от относительных количеств основания и кислотного оксида, участвующих в реакции, возможно образование средних



или кислых солей



4°. Мало летучие оксиды вытесняют летучие оксиды из солей:

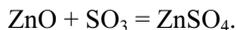
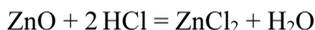


## 4.3. Амфотерные оксиды

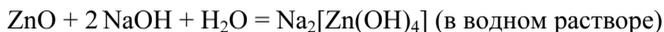
**Амфотерность** (от греч. *amphoterous* — и тот и другой) — способность химических соединений (оксидов, гидроксидов, аминокислот) проявлять

как кислотные, так и основные свойства, в зависимости от свойств второго реагента, участвующего в реакции.

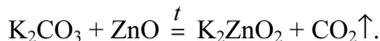
Одно и то же вещество (например, ZnO), реагируя с сильной кислотой или кислотным оксидом, проявляет свойства *основного оксида*:



а при взаимодействии с сильным основанием или основным оксидом – свойства *кислотного оксида*:



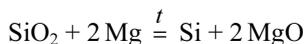
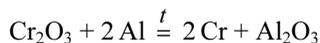
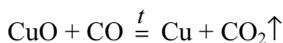
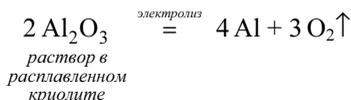
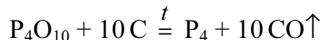
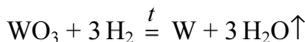
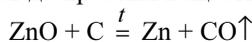
Амфотерные оксиды способны вытеснять летучие оксиды из солей:

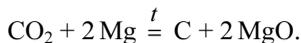
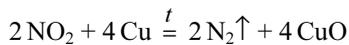


#### 4.4. Общие химические свойства оксидов

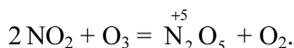
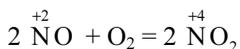
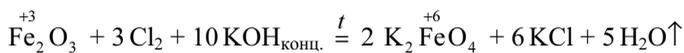
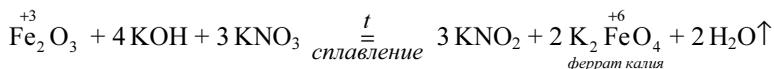
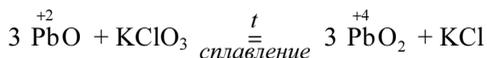
Оксиды могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях приводящих к изменению степени окисления данного элемента:

**1°. Восстановление оксидов.** Восстановители (C, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, и др., активные металлы, такие как Mg, Al) при нагревании восстанавливают многие элементы из оксидов до простых веществ:





**2°. Окисление оксидов.** Оксиды элементов, проявляющих переменные степени окисления, могут участвовать в реакциях, приводящих к повышению степени окисления данного элемента:



**3°. Пассивация оксидов.** Термическое разложение гидроксидов при высоких температурах ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) приводит к получению оксидов в химически малоактивной форме. Оксиды полученные таким путем не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. Перевести их в растворимое состояние можно только лишь сплавлением с кислыми солями или щелочами. Примером могут служить оксиды алюминия, хрома, титана.

# Кислоты и основания

## § 1. Теории кислот и оснований

Понятия «кислота» и «основание» сформировались в XVII веке. Однако содержание этих терминов неоднократно пересматривалось. Существует несколько теорий кислот и оснований. Здесь будут рассмотрены только три теории, которые чаще всего используются для объяснения химических процессов.

### 1.1. Электролитическая теория

На основании теории электролитической диссоциации (1887), предложенной шведским физико-химиком Сванте Аррениусом (1859 – 1927 гг.), можно дать следующие определения кислотам и основаниям:

**Кислоты** — электролиты, которые при диссоциации в водных растворах, в качестве катионов дают *только катионы водорода* (гидроксония —  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и анионы кислотного остатка.

Например,



**Основания** — электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов дают *только анионы гидроксила* ( $\text{OH}^-$ ) и катионы.

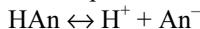
Например,



### 1.2. Протолитическая теория

Датский физико-химик Йоханнес Бренстед (1879 – 1947 гг.) и английский химик Томас Лоури (1874 – 1936 гг.) практически одновременно (1928 – 1929 гг.) предложили *протолитическую* теорию кислот и оснований, согласно которой

**кислота** — донор катионов водорода:

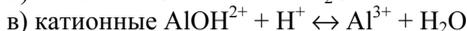


Кислоты могут быть:

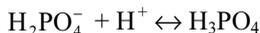
- а) молекулярными  $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- б) катионными  $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$
- в) анионными  $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

**Основание** — акцептор катионов водорода.

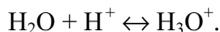
Основания делятся на



Амфотерные вещества (амфолиты) — это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:



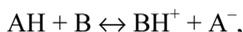
и нейтральными:



Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары:



Кислотно-основной процесс сопряженных кислот и оснований может быть выражен общей схемой:



где  $\text{AH}$ ,  $\text{BH}^+$  — *кислоты*  $\text{B}$ ,  $\text{A}^-$  — *основания*.

Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Понятия кислоты в протолитической и электролитической теориях совпадают, однако понятие «основание» охватывает более широкий круг соединений: основаниями могут быть вещества, которые не имеют анионов  $\text{OH}^-$ , например,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

### 1.3. Электронная теория

В 1926 г. американский физико-химик Гилберт Льюис (1875 – 1946 гг.) предложил *электронную* теорию кислот и оснований.

По его теории к *кислотам* относятся вещества, являющиеся *акцепторами* электронной пары, а к *основаниям* — *донорами* электронной пары

Отличительным признаком этой теории является то, что кислота и основание взаимодействуют друг с другом с образованием связи по донорно-акцепторному механизму:

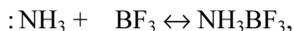


где  $\text{A}$  — кислота,  $: \text{B}$  — основание,  $\text{A} : \text{B}$  — кислотно-основной комплекс (продукт нейтрализации).

В результате приобретения атомом, ответственным за кислотные свойства, электронной пары часто возникает завершенная электронная конфигу-

рация. В отличие от электролитической и протолитической теорий, к кислотам относят соединения, не содержащие водород (апротонные кислоты).

Например:



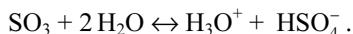
$\text{BF}_3$  является кислотой.

**Таблица 4**  
Некоторые примеры “реакций нейтрализации”

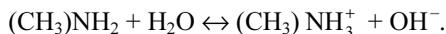
Кислота	Основание	Кислотно-основный комплекс
$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{CO}_3$
$\text{AlCl}_3$	$\text{Cl}^-$	$[\text{AlCl}_4]^-$
$\text{Zn(OH)}_2$	$2\text{OH}^-$	$[\text{Zn(OH)}_4]^-$
$\text{BF}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$
$\text{BF}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$
$\text{SbCl}_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{SbCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
$\text{Ag}^+$	$2\text{CN}^-$	$[\text{Ag(CN)}_2]^+$

Понятия основания в теориях Бренстеда (протолитическая теория) и Льюиса совпадают, однако понятие кислоты в электронной теории охватывает, кроме протона, более широкий круг частиц способных акцептировать электронную пару.

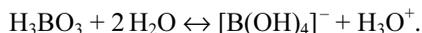
Растворение кислот Льюиса в ионизирующих растворителях (например, в  $\text{H}_2\text{O}$ ) приводит к росту концентрации ионов водорода (катионов гидроксония):



Растворение оснований Льюиса в воде приводит к увеличению концентрации анионов  $\text{OH}^-$ :



Кислотные свойства ортоборной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  обусловлены не электролитической диссоциацией этого соединения, а образованием катионов гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) по реакции:



## § 2. Кислоты

### 2.1. Классификация кислот.

Здесь будут рассмотрены соединения, являющиеся кислотами с позиции *электролитической* теории.

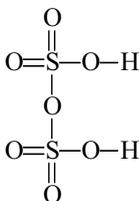
Классификация кислот может быть проведена по различным признакам.

**1°. Кислоты неорганические** ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.) и **органические** ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  и др.). Далее в этом разделе будем рассматривать неорганические кислоты.

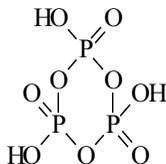
#### 2°. По содержанию кислорода в кислотном остатке:

а) бескислородные —  $\text{H}_n\text{X}$ , где X — галоген, халькоген или неорганический радикал типа CN, NCS и др. Например, HCl,  $\text{H}_2\text{S}$ , HCN.

б) кислородсодержащие (оксокислоты), с общей формулой  $\text{H}_n\text{ЭO}_m$ , где Э — кислотообразующий элемент. Некоторые оксокислоты могут содержать несколько атомов кислотообразующего элемента, например  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . При этом однотипные фрагменты связаны через атом кислорода: Э—О—Э. В таких кислотах одинаковые фрагменты могут образовывать как открытые цепи, например,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , так и циклические структуры, например,  $(\text{HPO}_3)_n$ :



*Пиросерная кислота*



*Метафосфорная кислота*

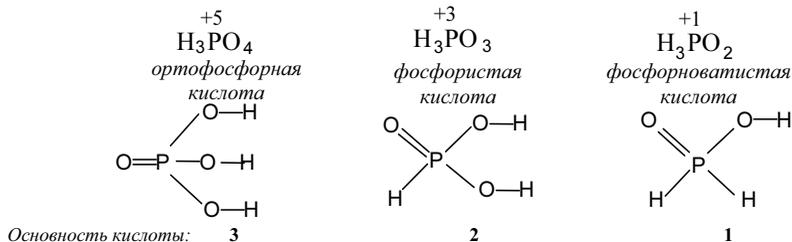
Оксокислоты характерны для многих химических элементов, особенно для элементов в высоких степенях окисления (+3 и выше).

**3°. По основности.** Основность кислот — число ионов водорода, которые *отщепляются* от молекулы кислоты при ее диссоциации или *обмениваются* на катионы металла при взаимодействии кислоты с основанием или с металлом.

По основности кислоты делятся на одноосновные ( $\text{HNO}_3$ , HCl) двухосновные ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), трех- ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и т. д.

Преимущественно в оксокислотах атомы водорода связаны с атомами кислорода, а не с центральным атомом аниона. Именно эти атомы водорода и отщепляются при диссоциации кислоты в водном растворе с образованием катионов гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и принимают участие в реакции нейтрализации т.е. определяют основность кислоты. Для неорганических кислот, как правило, общее число атомов водорода в молекуле соответствует основности кислоты, но это не всегда так.

В некоторых кислотах есть атомы водорода связанные непосредственно с атомом кислотообразующего элемента, такие атомы водорода не обмениваются на ион металла, т.е. не определяют основность кислоты.



Для органических кислот общее число атомов водорода в молекуле, в подавляющем большинстве случаев, не соответствует основности кислоты. Основность органических кислот определяется числом карбоксильных групп в молекуле, например,



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато и могут образовывать несколько рядов солей, например, серная кислота — кислота двухосновная, диссоциирует по двум ступеням:



образует два ряда солей:

*сульфаты* ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — сульфат натрия,

*гидросульфаты* ( $\text{HSO}_4^-$ ), например,  $\text{NaHSO}_4$  — гидросульфат натрия или кислый сульфат натрия.

**4°. Сила кислот.** Сила кислоты (как и любого другого электролита) определяется степенью диссоциации,  $\alpha$ , которая равна отношению количества продиссоциировавших молекул к общему количеству молекул данного электролита в растворе, т.е. долю продиссоциировавших молекул, ее можно также выражать в процентах:

$$\alpha = \frac{v_{\text{дисс.}}}{v_{\text{общ.}}} \times 100\%$$

Для характеристики силы электролитов применяют также константу диссоциации (константу равновесия реакции диссоциации):



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как концентрацию воды в водных растворах можно принять за постоянную величину, ее можно включить в константу равновесия:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

Величину  $K_a$  называют константой ионизации кислоты (индекс «а» — от английского *acid* — кислота), в числителе обычно указывают не концентрацию катионов гидроксония, а концентрацию ионов водорода.

Качественно силу кислот можно оценить по правилу Полинга: если представить формулу оксокислоты в общем виде —  $\text{H}_n\text{ЭО}_m$ , то по разности  $(m-n)$  можно оценить силу кислоты: у какой кислоты она больше та кислота и сильнее:

$m-n=0$  — кислота очень слабая,  $\text{HClO}$

$m-n=1$  — кислота слабая,  $\text{HClO}_2$

$m-n=2$  — кислота сильная,  $\text{HClO}_3$

$m-n=3$  — кислота очень сильная,  $\text{HClO}_4$ .

Для многоосновных кислот для каждой степени диссоциации можно записать свою константу ионизации, причем, как правило, каждая последующая константа меньше предыдущей на несколько порядков:

$$K_1 \gg K_2 \gg K_3$$

(например, для фосфорной кислоты  $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ ).

Замена одного атома кислорода в оксокислоте на атом фтора ведет к резкому увеличению силы кислоты. Примером может служить фторсульфоновая кислота  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Такие кислоты получили название *суперкислот*. К этому же классу кислот относятся и кислоты с комплексным анионом, например  $\text{HSbF}_6$ .

**5°. По устойчивости.** Некоторые оксокислоты существуют только в водных разбавленных растворах и являются термически неустойчивыми. Получить их в индивидуальном виде невозможно, например  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ . В то же время есть устойчивые к нагреванию кислоты, например, серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $t_{\text{кип.}} = 296,5^\circ\text{C}$ ).

**6°. По растворимости.** По растворимости кислоты делятся на растворимые, такие как  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и нерастворимые в воде —  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ .

**7°. По соотношению воды и кислотного оксида.** По этому признаку кислоты делятся на *орто-*, *пиро-*, *мета-*кислоты и кислоты переменного состава.

К *орто-кислотам* относятся кислоты, в которых отношение воды и кислотного оксида превышает 1. К таким кислотам относятся ортофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [ $\nu(\text{H}_2\text{O}) : \nu(\text{P}_2\text{O}_5) = 3 : 1$ ].

В *мета-кислотах* это отношение равно 1, например, метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$  [ $v(\text{H}_2\text{O}):v(\text{P}_2\text{O}_5)=1:1$ ]. К этим же кислотам относятся азотная, серная и многие другие.

*Пиро-кислоты* получаются из орто-кислот в результате отщеплением воды при нагревании:



или растворением кислотного оксида в кислоте:



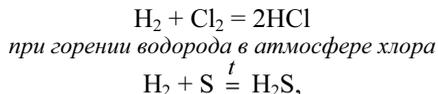
Свои названия эти кислоты получили от греческого слова *пур* — огонь.

В некоторых кислотах отношение воды и кислотного оксида зависит от способа получения, например,  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ;  $x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .  $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Чаще всего они встречаются в виде коллоидных растворов.

## 2.2. Способы получения кислот

1. Бескислородные кислоты могут быть получены:

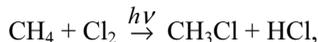
а) взаимодействием простых веществ с водородом



б) при горении органических галогенсодержащих соединений



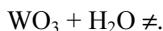
в) при реакции алканов с галогенами:



2. Кислородсодержащие кислоты чаще всего получают растворением кислотного оксида в воде (если кислота растворима в воде):



В случае, если кислота нерастворима в воде этот способ не применим, например:

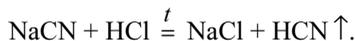


## 2.3. Общие методы получения любых кислот

Практически все кислоты могут быть получены одним из способов, приведенных ниже.

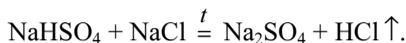
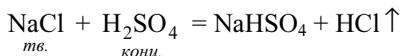
1°. Взаимодействие между солью и кислотой приводит к образованию новой соли и новой кислоты, если между солью и кислотой не протекает окислительно-восстановительная реакция, например:

а) *Вытеснение слабых кислот сильными.*

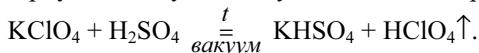


б) *Вытеснение летучей кислоты из ее солей менее летучей кислотой.*  
Для этих целей обычно используют серную кислоту, т.к. она обладает целым рядом необходимых для этого свойств:

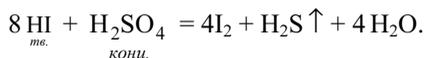
- кислота сильная
- термически устойчивая
- мало летучая [ $t_{\text{кип.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 296,5^\circ\text{C}$ ]



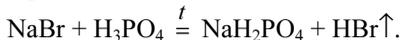
Серная кислота способна вытеснять из солей более сильные кислоты, даже такую как хлорную — самую сильную из всех кислородных кислот.



Однако, используя серную кислоту для этих целей необходимо учитывать и другие свойства этой кислоты, ограничивающие ее применение. Концентрированная серная кислота является достаточно *сильным окислителем*, поэтому ее **нельзя использовать** для получения таких кислот как HBr, HI, H<sub>2</sub>S, кислотообразующие элементы которых она может перевести в другие степени окисления, например:



В этом случае можно использовать нагревание соли с фосфорной кислотой, которая не проявляет окислительные свойства:



Кроме того, концентрированная серная кислота обладает достаточно сильными водоотнимающими свойствами, что приводит к разложению кислоты, вытесняемой из соли, за счет диспропорционирования центрального атома:



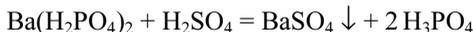
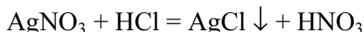
либо к образованию неустойчивого кислотного оксида, разложение которого может происходить со взрывом:



7  
↓



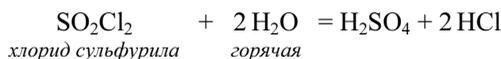
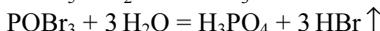
в) Образование одного нерастворимого продукта:



2°. Взаимодействие солей, гидролиз которых идет практически до конца, с водой:



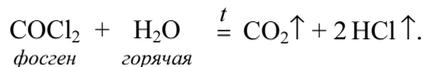
3°. Гидролиз галогенангидридов кислот:



*хлорид сульфурила*                      *горячая*

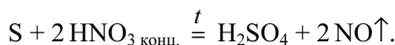


*хлорид тионила*

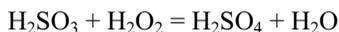
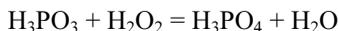


*фосген*                      *горячая*

4°. Окисление неметаллов азотной кислотой:



5°. Окисление кислотообразующего элемента до более высокой степени окисления:

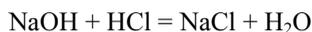


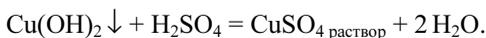
## 2.4. Химические свойства кислот

1°. Рассмотрим характерные свойства кислот, не являющихся окислителями.

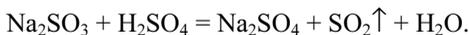
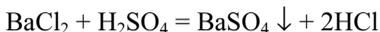
1°.1. Реакции обмена

а) Взаимодействие с основаниями (как с растворимыми, так и с нерастворимыми) — реакция *нейтрализации*:





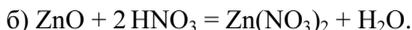
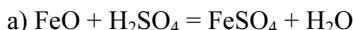
б) Взаимодействие с солями



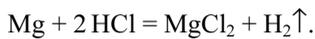
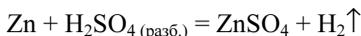
При составлении уравнений реакций обмена необходимо учитывать условия протекания этих реакций до конца:

- а) образование хотя бы одного нерастворимого соединения
- б) выделение газа
- в) образование слабого электролита ( например, воды)

1°.2. Реакции с основными и амфотерными оксидами:



1°.3. Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из кислот, не являющихся сильными окислителями (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.)):



Если в результате реакции образуется нерастворимая соль или оксид, то металл пассивируется и его растворение не происходит:

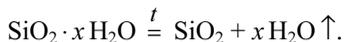


*(PbSO<sub>4</sub> — нерастворим в воде)*



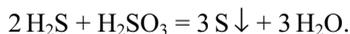
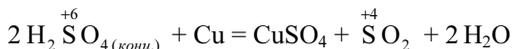
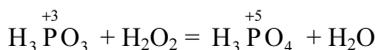
*(поверхность металла покрывается оксидной пленкой).*

1°.4. Термически неустойчивые кислоты, например, угольная, сернистая, разлагаются при комнатной температуре или при легком нагревании:



1°.5. Реакции с изменением степени окисления кислотообразующего элемента.





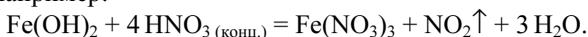
По этому принципу кислоты можно разделить на кислоты-восстановители и кислоты-окислители.

## 2°. Свойства кислот-окислителей.

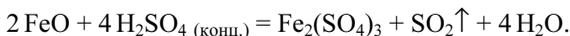
**2°.1. Реакции обмена.** Кислоты-окислители реагируют с оксидами, гидроксидами и солями, в состав которых входят катионы металлов не проявляющих переменные степени окисления также как и кислоты, не являющиеся окислителями (см. 1°.1 и 1°.2 в п. 2.4).

**2°.2. Реакции с гидроксидами, оксидами и солями.**

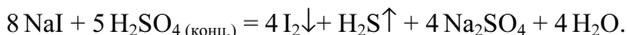
а) Если металл, образующий основание, может находиться в нескольких степенях окисления, а кислота проявляет окислительные свойства, то эти реакции могут протекать с изменением степеней окисления элементов, например:



б) Аналогично ведут себя в реакциях с кислотами-окислителями и оксиды металлов, проявляющих переменные степени окисления:

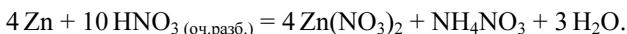
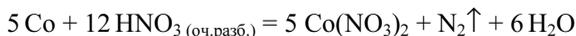
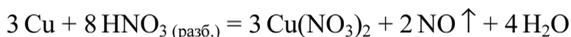
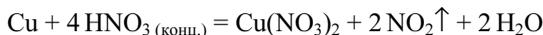


в) При реакциях кислот-окислителей с солями, содержащими анион, проявляющий восстановительные свойства, происходит его окисление:

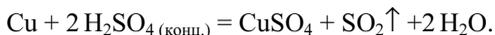


## 2°.3. Взаимодействие с металлами.

Азотная и концентрированная серная кислоты являются сильными окислителями и могут взаимодействовать с металлами, стоящими в ряду напряжений как до, так и после водорода, но водород в этом случае не выделяется, а образуются продукты восстановления азота и серы, причем, состав продуктов зависит от активности металла, концентрации кислоты и температуры:

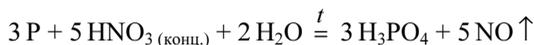
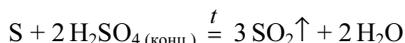
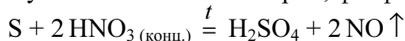


С разбавленной серной кислотой медь не взаимодействует, но реагирует с *концентрированной* серной кислотой, однако *водород при этом не выделяется*:

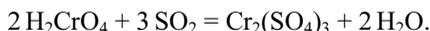


Некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, например, Fe, Al, Cr, эти кислоты пассивируют за счет образования на поверхности металла оксидной пленки нерастворимой в концентрированных кислотах при обычных условиях и поэтому указанные металлы не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами.

**2°.4.** Реакции с неметаллами. Концентрированные азотная и серная кислоты взаимодействуют с неметаллами: серой, фосфором, углеродом:



**2°.5.** Кислоты, образованные переходными металлами в высших степенях окисления, например, хромовая  $[\text{H}_2\text{CrO}_4]$ , марганцовая  $[\text{HMnO}_4]$ , являются сильными окислителями.



Кислоты, в которых кислотообразующий элемент находится в промежуточной степени окисления могут проявлять как окислительные, так восстановительные свойства.



### § 3. Основания

В этом разделе будут рассмотрены только неорганические основания с позиции *электролитической* теории.

#### 3.1. Классификация оснований

Основания могут быть классифицированы по следующим свойствам.

**1°.** *Кислотность основания* — число групп  $\text{OH}^-$  способных обмениваться на кислотный остаток. Например,  $\text{NaOH}$  — однокислотное основание,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — двухкислотное основание. По этому признаку основания бывают одно-, двух- и т. д. кислотными. Многокислотные основания диссоциируют ступенчато и могут образовывать несколько рядов солей, напри-

мер,  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$  — гидроксокарбонат (основной карбонат) магния;  $\text{MgCO}_3$  — карбонат (средний карбонат) магния.

**2°. Растворимость.** Гидроксиды щелочных металлов, металлов главной подгруппы второй группы, начиная с кальция, гидроксид таллия (I) [TlOH] и гидроксид аммония растворимы в воде. Гидроксиды других металлов в воде практически нерастворимы.

**3°. Сила оснований,** также как и других электролитов, определяется степенью диссоциации (или константой диссоциации). Сильными основаниями являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Сильные, растворимые в воде основания называются *щелочами*.

**4°. Термическая устойчивость оснований.** При нагревании большинство оснований разлагаются на оксид металла и воду. Устойчивыми являются гидроксиды щелочных металлов, начиная с натрия, они плавятся без разложения. Гидроксиды лития, стронция, бария и радия разлагаются при температуре несколько выше температуры плавления, гидроксиды остальных металлов разлагаются до плавления.

**5°. По отношению к кислотам и щелочам** гидроксиды металлов можно разделить на основные и амфотерные. К основным гидроксидам относятся гидроксиды, растворяющиеся только в кислотах и не реагирующие со щелочами, к амфотерным — гидроксиды, растворяющиеся как в кислотах, так и в щелочах.

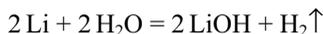
Основными являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также гидроксид магния и гидроксиды переходных металлов в низших степенях окисления, например,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и др.

Амфотерными являются гидроксиды  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , гидроксиды переходных металлов в промежуточных степенях окисления, например,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

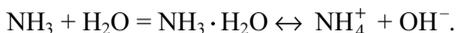
### 3.2. Способы получения оснований

Основания могут быть получены одним из следующих способов.

**1°. Взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов с водой:**



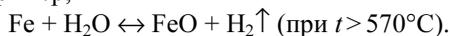
Этим же способом может быть получен гидроксид аммония:



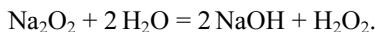
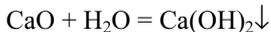
В отличие от предыдущих примеров эта реакция протекает без изменения степеней окисления.

Другие металлы, стоящие в ряду электродных потенциалов до водорода, также могут реагировать с водой, но эти реакции протекают при высоких температурах и обратимы. При этом образуются не гидроксиды

металлов, а оксиды, т.к. гидроксиды при этих температурах термически неустойчивы, например,



2°. Растворением оксидов и пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов в воде:

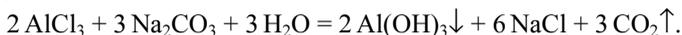


Оксиды других металлов с водой не взаимодействуют.

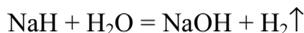
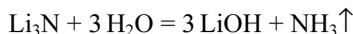
3°. Гидролизом солей, у которых он протекает до конца:



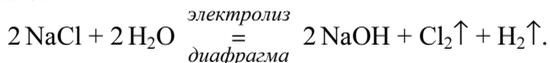
4°. Смешиванием водных растворов солей, взаимно усиливающих гидролиз:



5°. Разложением некоторых бинарных соединений металл-неметалл (гидридов, нитридов, фосфидов и др.) водой, например:

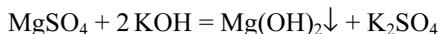


6°. Электролизом водных растворов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов:



Для получения гидроксидов этим способом необходимо разделить катодное и анодное пространства, иначе будет происходить взаимодействие хлора со щелочью с образованием других продуктов.

7°. Важнейшим способом получения слабых, нерастворимых в воде оснований является осаждение их из растворов солей щелочами или раствором аммиака



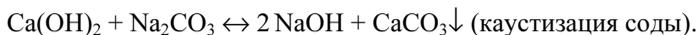
При осаждении амфотерных гидроксидов щелочами полноту осаждения можно достичь только при смешении строго эквимольных количеств соли и щелочи. Поэтому для осаждения амфотерных гидроксидов используют раствор аммиака в воде. Аммиаком нельзя

осаждают гидроксиды тех металлов, которые образуют с ним комплексные катионы.

Гидроксид аммония не может быть получен таким способом, т. к. повышение концентрации анионов  $\text{OH}^-$  приводит к уменьшению растворимости аммиака в воде и выделению его из раствора в виде газа:

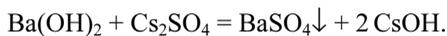


Этот же способ применим и для получения растворимых в воде оснований:

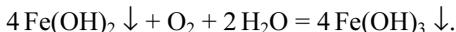


Сдвиг равновесия в сторону образования  $\text{NaOH}$  достигается за счет образования  $\text{CaCO}_3$ , обладающего меньшей растворимостью, чем  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Для большего смещения равновесия в сторону образования гидроксида щелочного металла используют гидроксид бария и сульфат соответствующего щелочного металла:



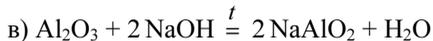
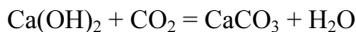
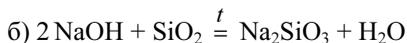
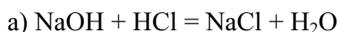
8°. Окислением катиона, находящегося в низшей степени окисления, до высшей:



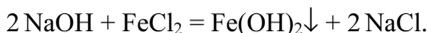
### 3.3. Химические свойства оснований

Основания реагируют:

1°. С кислотами (а), кислотными (б) и амфотерными оксидами (в):

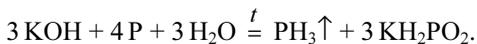


2°. С солями (для растворимых в воде оснований):

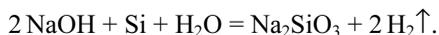


3°. С некоторыми неметаллами (в этих случаях, как правило, протекает реакция диспропорционирования):

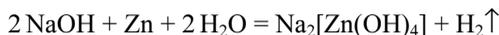




Взаимодействие кремния с раствором щелочи должно протекать подобно реакции фосфора со щелочью, но образующийся при этом силан ( $\text{SiH}_4$ ) взаимодействует с водой с образованием водорода и кремниевой кислоты, которая растворима в щелочах:



4°. С некоторыми металлами, гидроксиды которых амфотерны:

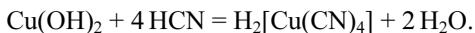


5°. С различными веществами, при реакциях с которыми образуются комплексные соединения:

а) катионного типа:



б) анионного типа:



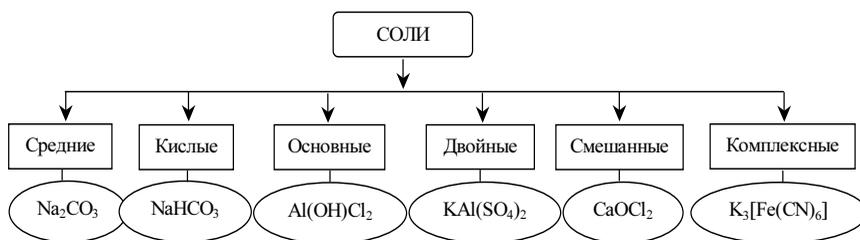
## Соли

С точки зрения электролитической теории можно дать следующее определение этому классу соединений

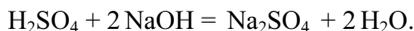
**Соли** — электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов или другие, более сложные, катионы, например,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и анионы кислотного остатка.

## § 1. Классификация солей

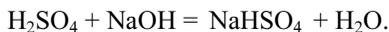
В зависимости от состава соли также могут быть разделены на различные типы.



**1°. Средние соли** — соли, которые образуются в результате полной нейтрализации кислоты основанием (при замещении всех катионов водорода на катионы металла):



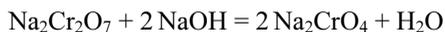
**2°. Кислые соли** — соли, которые образуются при неполной нейтрализации кислоты основанием (замещаются не все катионы водорода на катионы металла). Соли этого типа могут быть образованы только многоосновными кислотами.



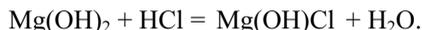
$\text{H}_2\text{SO}_4$  — кислота двухосновная, при полной нейтрализации которой образуется средняя соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а при замещении одного атома водорода на металл образуется *кислая соль*  $\text{NaHSO}_4$ .

$\text{H}_3\text{PO}_4$  — кислота трехосновная, в которой возможно последовательное замещение одного, двух или всех трех атомов водорода на атомы металла. И при нейтрализации этой кислоты возможно образование трех рядов солей:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

В общем же случае к кислым солям относятся соли в которых мольное содержание кислотного оксида больше мольного содержания основного оксида, например,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . При реакции с основными оксидами и гидроксидами эти соли переходят в средние соли:



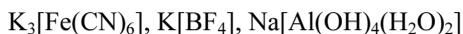
**3°. Основные соли** — соли, которые являются продуктом неполной нейтрализации многокислотного основания кислотой:



**4°. Двойные соли** — соли, в состав которых входят анионы только одного вида и разные катионы, например,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

**5°. Смешанные соли** — соли, в состав которых входят катионы одного вида и анионы разных кислот, например, хлорная известь  $\text{CaCl}(\text{OCl})$ .

**6°. Комплексные соли** — соли, имеющие сложные катионы или анионы, в которых связь образована по донорно-акцепторному механизму. При написании молекулярных формул таких солей комплексный катион или анион заключают в квадратные скобки, например:

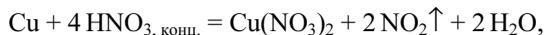
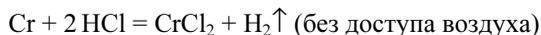


## § 2. Способы получения солей

Соли могут быть получены одним из ниже приведенных способов.

**1°. Взаимодействием металлов**

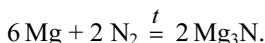
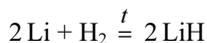
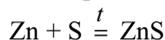
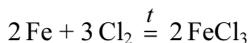
а) с кислотами:



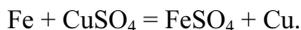
б) со щелочами:



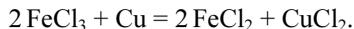
**2°. Нагреванием металлов с неметаллами в инертной атмосфере:**



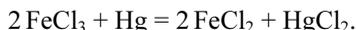
3°. Вытеснением металлов из солей другими металлами, стоящими в ряду напряжений до металла, входящего в состав соли:



При этом не надо забывать, что если металл, входящий в состав соли, проявляет переменные степени окисления, то он может быть восстановлен до более низкой степени окисления металлом, находящимся в ряду напряжений правее его:



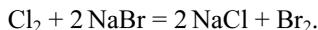
Эта реакция нашла применение электронной промышленности при изготовлении плат для печатного монтажа.



На этом основан способ очистки помещений от разлитой ртути.

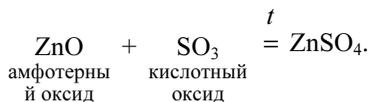
4°. Взаимодействием неметаллов со щелочами (см. п. 3.3. Свойства оснований, 3°).

5°. Вытеснением активными неметаллами менее активных неметаллов из солей:

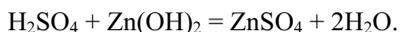
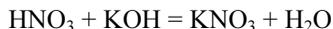


В этом случае более электроотрицательный неметалл (хлор) вытесняет менее электроотрицательный (бром).

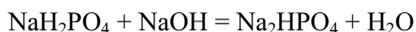
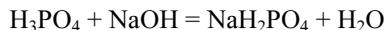
6°. Взаимодействием двух оксидов

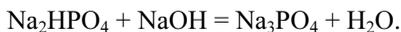


7°. Нейтрализацией кислоты основанием (или амфотерным гидроксидом):

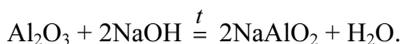
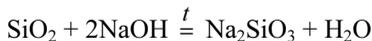
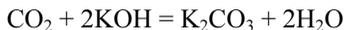


В случае многоосновных кислот (или многокислотных оснований) возможно образование кислых (или основных) солей, в зависимости от относительных количеств кислоты и основания, вступивших в реакцию:

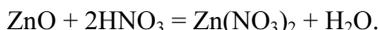




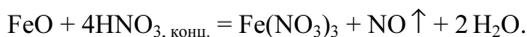
8°. Растворением или сплавлением кислотного или амфотерного оксида с основанием:



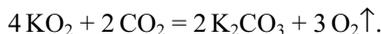
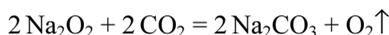
9°. Как результат реакции основного или амфотерного оксида с кислотой:



При этом необходимо учитывать возможность окисления катиона, образующего оксид, до более высокой степени окисления:

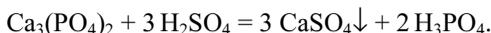
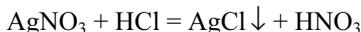


10°. Взаимодействием пероксидов, надпероксидов и озонидов с кислотными оксидами:



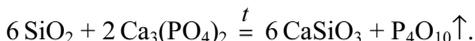
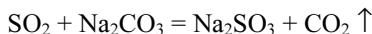
Эти реакции лежат в основе регенерации воздуха в замкнутых пространствах (подводные лодки, космические корабли, изолирующие противогазы).

11°. Осаждением нерастворимых в воде солей с образованием растворов кислот:

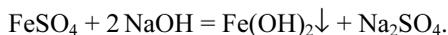


Полученная соль не должна растворяться в образовавшейся кислоте.

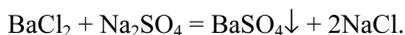
12°. Взаимодействием кислотного оксида с солью:



13°. Осаждением нерастворимых гидроксидов растворами щелочей из солей:

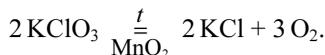


14°. Как результат реакции обмена между солями с образованием одной нерастворимой соли:



**15°.** Термическим разложением солей:

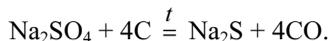
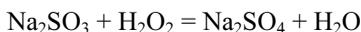
Степень разложения солей определяется отношением заряда катиона ( $n+$ ) к его радиусу ( $r$ ). Чем больше это отношение, тем «глубже» степень разложения.



В некоторых случаях определяющую роль в разложении соли играет и заполненный 18-электронный подуровень катиона металла.



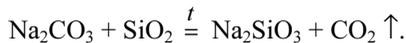
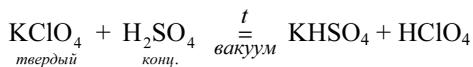
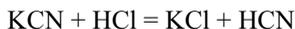
**16°.** Окислением или восстановлением кислотообразующего элемента, входящего в состав аниона соли:



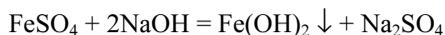
### § 3. Химические свойства солей

Соли могут взаимодействовать:

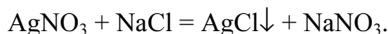
**1°.** С кислотами или с кислотными оксидами (сильная или малолетучая кислота вытесняет слабую или более летучую, неустойчивую кислоту из соли):



**2°.** С основаниями (сильное или менее летучее основание вытесняет слабое или более летучее основание из солей):

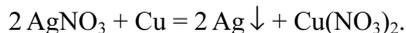


**3°.** С солями:

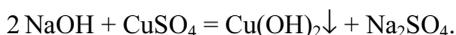
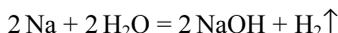


При составлении уравнений реакций обмена между электролитами, необходимо учитывать условия протекания реакций до конца и пользоваться таблицей растворимости оснований, кислот и солей.

4°. С металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до металла, катион которого входит в состав соли (см. «получение солей» п. 3):



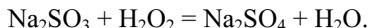
При составлении уравнений подобных реакций не следует использовать металлы, стоящие в ряду электрохимических напряжений до магния, т. к. эти металлы прежде всего будут взаимодействовать с водой в результате чего образуется гидроксид, который и будет реагировать с солью, например, раствор  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}$



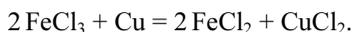
5°. Соли кислородсодержащих кислот разлагаются при нагревании:



6°. Если кислотообразующий элемент может находиться в нескольких степенях окисления, то используя подходящий окислитель или восстановитель можно перейти от соли одной кислоты к соли другой кислоты, в которой кислотообразующий элемент находится в другой степени окисления.



Аналогично, если металл, входящий в состав соли может проявлять различные степени окисления, то можно перейти от одной соли к другой, в которой металл находится в иной степени окисления:



## Оглавление

---

ГЛАВА 1. Оксиды.....	3
§ 1. Физические свойства оксидов.....	3
§ 2. Классификация оксидов и закономерности изменения химических свойств ..	4
2.1. Классификация оксидов по химическим свойствам.....	4
2.2. Закономерности изменения свойств оксидов.....	5
§ 3. Способы получения оксидов.....	7
§ 4. Химические свойства оксидов.....	9
4.1. Основные оксиды.....	9
4.2. Кислотные оксиды .....	10
4.3. Амфотерные оксиды.....	10
4.4. Общие химические свойства оксидов.....	11
ГЛАВА 2. Кислоты и основания .....	13
§ 1. Теории кислот и оснований.....	13
1.1. Электролитическая теория.....	13
1.2. Протолитическая теория .....	13
1.3. Электронная теория.....	14
§ 2. Кислоты.....	16
2.1. Классификация кислот.....	16
2.2. Способы получения кислот.....	19
2.3. Общие методы получения любых кислот .....	19
2.4. Химические свойства кислот.....	21
§ 3. Основания .....	24
3.1. Классификация оснований .....	24
3.2. Способы получения оснований.....	25
3.3. Химические свойства оснований.....	27
ГЛАВА 3. Соли.....	29
§ 1. Классификация солей.....	29
§ 2. Способы получения солей .....	30
§ 3. Химические свойства солей.....	33

*КОРЕНЕВ Юрий Михайлович, проф. ФНМ МГУ*

*ОВЧАРЕНКО Валерий Павлович, ст. преподаватель химического  
факультета МГУ*

*ЕГОРОВ Евгений Николаевич, ст. н. с. химического факультета МГУ*

# Общая и неорганическая химия

## Часть II

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Оформление и верстка  
*И. Н. Коровин, Т. А. Клименко*

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97

Подписано в печать 04.12.2000. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офс. № 1.  
Офсетная печать. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 2,25. Уч.-изд. л. 2,25. Тираж 150 экз.

Школа имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного центра  
Московского Государственного университета им. М. В. Ломоносова  
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11

тел. 449-33-64  
e-mail: adm@aesc.msu.ru

Ордена “Знак Почета” Издательство Московского университета  
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7

Ю.М. Корнев, В.П. Овчаренко

---

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Часть III**

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Школа имени А.Н. Колмогорова  
Издательство Московского университета  
2002

УДК 546  
ББК 24.1  
К 66

Рецензент  
профессор *Коробов М.В.*  
(химический факультет МГУ)

**Корнев Ю.М., Овчаренко В.П.**

К 66      Общая и неорганическая химия. Часть III. Основы химической термодинамики и кинетики. — М.: Издательство Московского университета, 2002. — 48 с.

ISBN 5–211–04679–X

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, читаемого учащимся химико-биологического отделения Школы имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ.

Пособие знакомит учащихся с основными положениями химической термодинамики и формальной кинетики.

УДК 546  
ББК 24.1

ISBN 5–211–04679–X

© Ю.М. Корнев, В.П. Овчаренко — 2002 г.  
© И.Н. Корвин — оформление, 2002 г.

# ГЛАВА 1

## ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

В ходе протекания химической реакции происходит разрыв одних химических связей (сопровождающийся поглощением энергии) и образование других (в этом процессе энергия выделяется). Поэтому для предсказания направления протекания химических реакций необходимо знать законы обмена энергией между различными телами (системой) и окружающей средой. Изучением этих законов занимается термодинамика. Термин «термодинамика» впервые появился в статье В.Томсона в 1854 г. и в переводе означает «теплота-работа». Еще раньше (в 1849 г.) Томсон предложил термин «термодинамический» для характеристики придуманной Сади Карно тепловой машины, производящей работу. Классическая термодинамика рассматривает вещество с точки зрения изменения макроскопических свойств, таких как давление, температура, объем, потенциал и т. п. Описанием вещества с точки зрения микроскопических свойств занимается статистическая термодинамика. Ниже будет рассмотрен только классический подход.

### § 1.1. Основные определения

Рассмотрим некоторые важнейшие понятия, которыми мы будем пользоваться в дальнейшем.

**Система** — тело или группа тел, могущих взаимодействовать между собой и мысленно отделенных от окружающей среды границей раздела.

Под взаимодействием подразумевается обмен энергией и веществом. Если обмен веществом и энергией возможен не только внутри системы, но и между системой и окружающей средой, то система называется **открытой**. Примером открытой системы может служить стакан горячего чая.

Если обмен веществом с окружающей средой невозможен, система называется **закрытой**. В качестве примера закрытой системы можно привести невскрытую банку консервов.

Если, наконец, невозможен обмен ни веществом, ни энергией, система называется **изолированной**. Привести пример изолированной системы затруднительно, т. к. даже Солнечная система является изолированной лишь в первом приближении. В какой-то мере такой системой можно считать закрытый сосуд Дьюара.

**Энергия** (от греч. *energeia* — действие, деятельность) — общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи.

В соответствии с различными формами движения материи энергию разделяют на механическую, электромагнитную, ядерную, тепловую, и т. д. Это деление до известной степени условно.

**Теплота ( $Q$ )** — форма беспорядочного (теплого) движения образующих тело частиц (молекул, атомов, электронов и т. д.).

Количественной мерой теплоты служит **количество теплоты**, т. е. количество энергии, получаемой или отдаваемой системой при теплообмене. Теплота измеряется в единицах энергии: Дж, кал (1 кал = 4,184 Дж).

**Работа ( $A$ )** — произведение обобщенной силы на обобщенную координату.

Механическая работа представляется произведением силы на перемещение. Электрическая работа рассматривается как произведение заряда на разность потенциалов. Работа расширения идеального газа равна произведению давления на изменение объема. Здесь сила, давление, разность потенциалов — обобщенная сила, а перемещение, изменение объема, заряд — обобщенная координата.

Теплота и работа являются эквивалентными формами передачи энергии.

**Параметры состояния** — это величины, позволяющие определить состояние системы, непосредственно измерив эти величины. В химии чаще всего используются следующие параметры состояния: давление, температура, объем и др.

Различают:

**экстенсивные** параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы: масса, объем, внутренняя энергия и т. п., и

**интенсивные** параметры состояния, не зависящие от количества вещества системы: давление, температура, вязкость и т. п.

Состояние системы определяется различными функциями, называемыми функциями состояния.

**Функция состояния** — функция независимых параметров системы, изменение которой не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от состояния системы в этих точках.

Разделение переменных на *параметры* состояния и *функции* состояния достаточно условно, так как в данном случае если  $X$  является функцией  $Y$ , справедливо и обратное утверждение. За параметры состояния приняли величины, абсолютное значение которых можно непосредственно измерить. Для функции состояния можно измерить или рассчитать лишь ее *изменение* ( $\Delta$ ). Изменение функции состояния рассматривается как разность ее значений в конечном и исходном состояниях системы, например,

$$\Delta X = X_2 - X_1,$$

[1]

Индексы «1» и «2» характеризуют *начальное* и *конечное* состояния системы, соответственно.

**Внутренняя энергия ( $U$ )** — энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает энергию хаотического (теплого) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т. д.), энергию колебательных и вращательных движений атомов в молекулах и энергию взаимодействия этих частиц, т. е. полный запас энергии в веществе. Естественно, измерить и рассчитать абсолютное значение внутренней энергии невозможно, можно лишь с достаточной точностью измерить ее изменение. Это характерно для всех функций состояния системы.

Поскольку для нахождения изменения функций состояния и сравнения их между собой необходим единый уровень отсчета, то ввели понятие **стандартного состояния** вещества (системы). Стандартное состояние выбирают из соображений удобства расчетов; оно может меняться при переходе от одной задачи к другой. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют стандартными и обозначают обычно с «нулем» в верхнем индексе, например,  $H^0$ ,  $G^0$ . Для химических реакций  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  равны изменениям соответствующих  $G$ ,  $H$  реагирующей системы в процессе перехода от исходных веществ, находящихся в стандартном состоянии, к продуктам реакции, находящимся в стандартном состоянии.

Одно из возможных стандартных состояний характеризуется **стандартными условиями**: давлением ( $p^0$ ), составом (молярная концентрация  $c^0$ ):

$$p^0 = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм}; c^0 = 1 \text{ моль/л}$$

**Система знаков.** В эксперименте или в расчетах получают изменения функций состояния. Они могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. В термодинамике для обозначения обмена энергией между системой и внешней средой принята следующая система знаков: энергия, получаемая системой от внешней среды, обозначается знаком «плюс», а отданная системой — знаком «минус».

+  $Q$  — теплота, поглощенная системой;

–  $Q$  — теплота, выделенная системой;

–  $A$  — работа, совершенная системой против внешних сил;

+  $A$  — работа, совершенная внешними силами над системой.

Эту систему знаков легко запомнить на следующем примере. Если вам дали 100 рублей, вы в плюсе. Если у вас отобрали 100 рублей, вы в минусе.

### § 1.2. Нулевой закон (начало) термодинамики

*Две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.*

Нулевой закон ведет к аналитическому критерию термического равновесия, определяемого равенством некоторого свойства систем. Такое свойство вводится как их температура.

### § 1.3. Первый закон (начало) термодинамики

Суть первого закона термодинамики заключается в том, что тела могут обмениваться между собой энергией в виде тепла и работы, при этом энергия не исчезает и не возникает ниоткуда. Отсюда видно, что этот закон представляет собой одну из форм закона сохранения энергии.

Пусть какая-то система совершает круговой процесс, последовательно переходя из исходного состояния в состояния I, II, III и т. д. В конечном итоге она возвращается в исходное состояние с начальными значениями *всех* своих параметров. Предположим, что система в этом процессе поглотила теплоту  $Q$  и совершила работу  $A$ . Т.к. в самой системе ничего не изменилось, согласно закону сохранения энергии  $Q + A = 0$ .

Рассмотрим другой вариант: система совершает незамкнутый процесс, переходя из состояния I в состояние II. При этом она поглощает теплоту  $Q$  и совершает работу  $A$ . В общем случае состояния I и II могут отличаться значениями своих параметров, т. е. в самой системе могли произойти какие-то изменения, и в общем случае сумма количества теплоты, поглощенного системой, и работы, которую система при этом совершила, не равна нулю и приводит к изменению *внутренней энергии*:

$$\Delta U = Q + A \quad [2]$$

Основываясь на этой формуле можно дать следующую формулировку первого начала термодинамики:

*Количество энергии, которое выделяется или поглощается в форме теплоты и работы, равно изменению внутренней энергии.*

Формула [2] является математической записью первого закона термодинамики.

#### § 1.3.1. Теплота реакции и энтальпия

Различные химические реакции могут протекать как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении. Определим,

изменению каких функций состояния соответствуют при этом их тепловые эффекты.

Пусть система совершает работу только против сил внешнего давления, тогда изменение внутренней энергии будет равно:

$$\Delta U = Q - p\Delta V, \quad [3]$$

где  $p$  — внешнее давление, а  $\Delta V$  — изменение объема.

Произведение  $p\Delta V = -A$  — работа.

Если реакция протекает при постоянном объеме, то изменение объема равно нулю, следовательно, произведение  $p\Delta V = 0$ . Таким образом, тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме, равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U. \quad [4]$$

Индекс «V» обозначает, что реакция протекает при постоянном объеме.

Рассмотрим, чему будет равен тепловой эффект реакции при постоянном давлении. В этом случае уравнение [3] примет вид:

$$U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot (V_2 - V_1). \quad [5]$$

Отсюда

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad [6]$$

Выше отмечалось, что параметры системы подпадают под определение *функции состояния*, так как их изменение зависит только от значений в начальном и конечном состояниях системы. Поэтому произведение давления на объем будет функцией состояния системы, а сумма этого произведения с внутренней энергией также будет представлять *функцию состояния*, которая называется **энтальпией (H)**:

$$H \equiv U + pV. \quad [7]$$

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении можно представить в виде изменения свойства системы, т. е.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad [8]$$

где  $H_1$  — энтальпия исходных веществ, а  $H_2$  — энтальпия продуктов реакции.

Иными словами,  $Q_p$ , так же как и  $Q_V$ , не зависит от пути протекания реакции.

Из уравнений [4] и [5], учитывая уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT, \quad [9]$$

получим соотношение между тепловыми эффектами реакций между идеальными газами, протекающих при постоянных давлении и объеме:

$$Q_p = Q_V + \nu RT. \quad [10]$$

**Теплоемкость** — количество теплоты, поглощаемое телом при нагревании на 1 градус ( $1^\circ\text{C}$  или 1 K).

Теплоемкость единицы массы вещества называют удельной теплоемкостью [Дж/кг·K]

Теплоемкость 1 моля вещества — молярная (молярная) теплоемкость [Дж/моль·K].

Количество теплоты, поглощенное телом при изменении его состояния, зависит не только от начального и конечного состояний, но и от условий перехода между ними. Различают теплоемкость при постоянном объеме ( $C_V$ ) и теплоемкость при постоянном давлении ( $C_p$ ). При постоянном давлении нагревание приводит к тому, что часть теплоты идет на совершение работы расширения тела, а часть — на увеличение его внутренней энергии, тогда как при нагревании при постоянном объеме вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии.

Для идеальных газов:

$$C_p = C_V + R. \quad [11]$$

По знаку теплового эффекта реакции делятся на:

**эндотермические** — реакции, протекающие с поглощением тепла, и **экзотермические** — реакции, в результате которых тепло выделяется.

Запись термохимических уравнений отличается от записи уравнений химических реакций. При написании термохимических уравнений реакций необходимо указать дополнительную информацию:

а) для всех участников процесса — и для реагентов (веществ, вступивших в реакцию), и для продуктов (веществ, образовавшихся в результате реакции), используя нижние индексы, указывают их агрегатные состояния:

«к» — кристаллическое;

«ж» — жидкое;

«г» — газообразное;

«р» — раствор<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Иногда используют и другую форму записи агрегатных состояний. Вещество, участвующее в реакции в кристаллическом состоянии, берется в

б) в правой части уравнения указывают тепловой эффект реакции. Например:



В термохимических таблицах обычно приводятся тепловые эффекты реакций при постоянном давлении, которые обозначаются  $\Delta_r H_T^0$ , где нижний индекс  $T$  соответствует температуре, к которой относится данное значение теплового эффекта (обычно для  $T=298 \text{ К}$ ). Верхний индекс « $^0$ » означает, что все участники реакции находятся в стандартных состояниях. Этот тепловой эффект реакции называют изменением энтальпии реакции или чаще просто *энтальпией реакции*.

Экспериментальным определением тепловых эффектов различных реакций занимается раздел химии, называемый **термохимией**. Найденные величины составляют основы справочников. С их помощью можно рассчитать тепловые эффекты других реакций, даже тех, которые провести экспериментально невозможно. Для этого необходимо составить цикл из термохимических реакций, которые можно осуществить экспериментально и результатом сложения которых является искомая реакция. Для составления подобных термохимических циклов необходимо познакомиться с важнейшими определениями, приведенными ниже.

### § 1.3.2. Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения

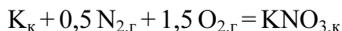
Эта величина является одной из ключевых величин в термодинамике.

**Стандартной энтальпией образования** химического соединения называют стандартное изменение энтальпии в результате реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, взятых в том агрегатном состоянии, в котором они находятся при стандартных условиях и данной температуре.

Стандартные энтальпии образования простых веществ (рассматриваются аллотропные формы, устойчивые при стандартных условиях и  $T=0\text{К}$ ) принимаются равными нулю. Для обозначения стандартной энтальпии образования соединения принята следующая форма записи:  $\Delta_r H_{298,(\text{KNO}_3)}^0$ , где буква  $f$  — первая буква английского слова *formation* — «образование», значения верхнего и нижнего индексов при  $\Delta H$  см. § 1.3.1. Для  $\text{KNO}_3$  стандартная энтальпия образования соответствует изменению энтальпии в реакции:

---

квадратные скобки, в жидком — в круглые, а газообразные вещества записывают без скобок.



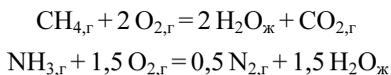
Энтальпия образования измеряется в единицах кДж/моль.

### § 1.3.3. Стандартная энтальпия сгорания

Эта величина чаще всего определяется при термохимических измерениях в калориметрах (специальных приборах).

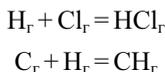
**Стандартной энтальпией сгорания** называется энтальпия реакции сгорания вещества в кислороде с образованием оксидов элементов, имеющих высшую степень окисления, или простых веществ, если они более устойчивы в данных условиях, чем оксиды.

Примерами могут служить следующие реакции:



### § 1.3.4. Стандартная энергия (энтальпия) химической связи

**Стандартная энтальпия химической связи** — это изменение энтальпии в реакции образования одного моля двухатомных молекул (или других двухатомных частиц) из атомов веществ, находящихся в газообразном состоянии:



Образование химической связи — процесс экзотермический, и поэтому энтальпия его всегда имеет отрицательное значение. Энтальпия обратной реакции, соответствующая реакции диссоциации двухатомной молекулы (частицы), называется энтальпией разрыва связи. В этом случае процесс эндотермический, и она имеет положительное значение.

Для двухатомных молекул энтальпия разрыва связи определяется как энтальпия диссоциации. Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энтальпии такого процесса, при котором *данная химическая связь* разрывается, а все остальные связи остаются без изменения. Реально для многоатомных молекул можно определить лишь *среднее значение* энтальпии разрыва химической связи, потому что энтальпии последовательных разрывов связей в них не равноценны. Например, энтальпия отрыва первого атома водорода от молекулы метана не равна энтальпии отрыва второго и т. д.

Химические связи условно подразделяют на прочные, или сильные — энергия разрыва связи  $> 500$  кДж/моль; слабые от  $\sim 100$  до  $\sim 20$  кДж/моль, водородные  $\sim 15$  кДж/моль. Межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы имеют энергию связи  $\sim 5$  кДж/моль и менее.

### § 1.3.5. Стандартная энтальпия сублимации, испарения и плавления

**Стандартная энтальпия сублимации (испарения)** равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля твердого (жидкого) вещества в газообразное состояние. Так как большинство металлов переходит в газ в атомарном состоянии, для металлов эту величину еще называют энтальпией атомизации.

**Стандартная энтальпия плавления** равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля вещества из твердого состояния в жидкое.

Принята следующая форма записи этих величин:  $\Delta_s H^0$ ,  $\Delta_v H^0$  и  $\Delta_m H^0$ . Буквы *s*, *v* и *m* являются первыми буквами английских слов *sublimation* — «сублимация (возгонка)», *vaporization* — «испарение» и *melting* — «плавление».

### § 1.3.6. Сродство к электрону, потенциал ионизации, электроотрицательность

**Потенциал ионизации** — энергия, которую надо затратить для отрыва 1 моля электронов от одного моля атомов в газообразном состоянии с образованием моля газообразных положительных ионов, заряд которых увеличивается на единицу:

$$\begin{aligned} A - e^- &= A^+; \\ A^+ - e^- &= A^{2+} \end{aligned}$$

Эта энергия равна изменению энтальпии указанной реакции при 0К.

Различают первый, второй и т. д. потенциалы ионизации, соответствующие удалению первого, второго и т. д. электронов из соответствующих частиц.

Строго говоря, должна быть определена энергия ионизации *E* — минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из частицы на бесконечное расстояние. Энергия ионизации связана с потенциалом ионизации *U* соотношением:

$$E = Ue,$$

где *e* — заряд электрона.

Отсюда потенциал ионизации:

$$U = \frac{E}{e} \quad [12]$$

Энергия ионизации, выраженная в  $\varepsilon B$ , численно совпадает с потенциалом ионизации, выраженным в  $B$ .

**Сродство к электрону** — это энергия, которая выделяется (или поглощается) при присоединении одним молеком атомов в газообразном состоянии одного моля электронов с образованием одного моля отрицательно заряженных ионов при  $T=0\text{K}$ :

$$A_r + e^- = A_r^- .$$

В справочниках часто приводят сродство к электрону для атомов, выраженное через энергию ионизации  $A^-$ , т. е. через энергию реакции, обратной приведенной выше. Она, как правило, имеет положительное значение (т. к. энергия затрачивается на отрыв электрона).

**Электроотрицательность.** Точное определение электроотрицательности едва ли возможно. Электроотрицательность определяют как величину, характеризующую способность атома к поляризации ковалентных связей.

Если в двухатомной молекуле А–В электроны, образующие связь, притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным, чем атом А. Для количественной оценки электроотрицательности атомов элементов разные авторы (Полинг; Олред и Рохов; Малликен) предложили несколько различных подходов к оценке этой величины. Численные значения электроотрицательностей, рассчитанные по различным методикам, отличаются, но, несмотря на это, *последовательность* расположения элементов по шкале электроотрицательностей практически не зависит от метода определения этой величины.

С точки зрения термодинамики удобнее пользоваться определением Малликена, по которому электроотрицательность (ЭО) равна полусумме потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ). Разные шкалы можно численно увязать между собой: если поделить электроотрицательность по Малликену на 3,15, то получим электроотрицательность по Полингу. Электроотрицательности некоторых элементов, рассчитанные методом Полинга, приведены в таблице 1.

**Таблица 1**  
Значения электроотрицательностей некоторых атомов

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,1	O 3,5	F 4,1
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,8	P 2,1	S 2,6	Cl 3,1
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,7	Ge 1,9	As 2,0	Se 2,5	Br 2,9

### § 1.3.7. Закон Гесса<sup>2</sup>

В основе всех термодимических расчетов лежит закон Гесса:

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

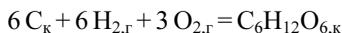
Этот закон справедлив для реакций, протекающих либо: при *постоянном объеме* — в этом случае тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, либо при *постоянном давлении* — тогда тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии, т. е. разности между алгебраическими суммами энтальпий образования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_{\text{прод.}} \nu_i \cdot \Delta_f H_{298,i}^0 - \sum_{\text{исход.}} \nu_j \cdot \Delta_f H_{298,j}^0, \quad [13]$$

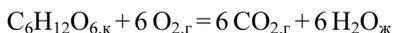
где  $\Delta_r H_{298}^0$  — теплота реакции,  $r$  — первая буква слова *reaction*,  $\nu_i$  и  $\nu_j$  — количества (молей) веществ, вступивших в реакцию, и продуктов реакции.

Размерность энтальпии реакции — кДж.

С помощью закона Гесса можно определить энтальпии образования веществ, которые невозможно измерить непосредственно, например, глюкозы. Действительно, осуществить в калориметре реакцию образования глюкозы из простых веществ:



невозможно, а измерить экспериментально тепловой эффект реакции ее сгорания довольно легко:



Тепловой эффект этой реакции, согласно закону Гесса, определяется уравнением:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 6 \Delta_f H_{298,\text{CO}_2}^0 + 6 \Delta_f H_{298,\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_f H_{298,\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0$$

Из этого уравнения можно определить энтальпию образования глюкозы:

$$\Delta_f H_{298,\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 = 6 \Delta_f H_{298,\text{CO}_2}^0 + 6 \Delta_f H_{298,\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_r H_{298}^0$$

<sup>2</sup> Гесс Герман Иванович (7.VIII.1802 – 12.XII.1850) — русский химик, академик Петербургской АН (с 1830 г.). Впервые в России предложил систематику химических элементов (1849). Открыл основной закон термодимии (1840).

Энтальпии образования воды и углекислого газа определены экспериментально и занесены в справочные таблицы, тепловой эффект реакции сгорания глюкозы определяют экспериментально.

Другим примером применения закона Гесса может служить нахождение энтальпии образования этилена.

Известны энтальпии реакций:

гидрирования этилена ( $-136,8$  кДж/моль),

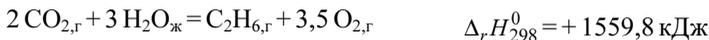
сгорания этана ( $-1559,8$  кДж/моль),

и энтальпии образования углекислого газа и воды:

$$\Delta_f H_{298, CO_2, r}^0 = -393,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298, H_2O, ж}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

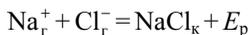
Запишем термохимический цикл из указанных реакций таким образом, чтобы их суммой явилась реакция образования одного моля этилена:



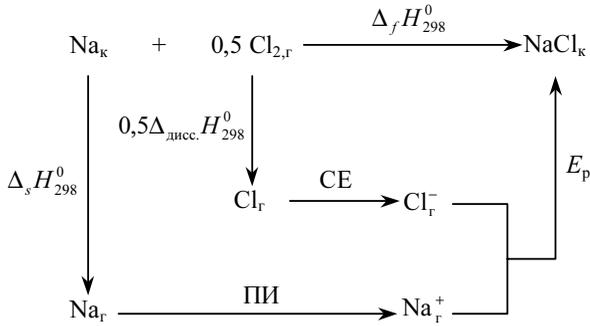
Т. к. реакция записана для одного моля  $C_2H_4$ , то  $\Delta_f H_{298, C_2H_4}^0 = 52,6$  кДж/моль.

### § 1.3.8. Цикл Борна-Габера

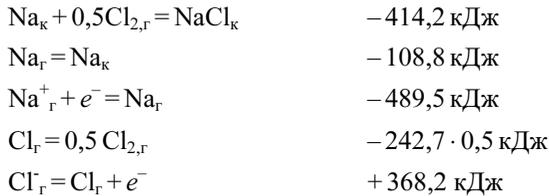
**Энергия кристаллической решетки** равна энергии образования одного моля кристалла из газообразных катионов и анионов. Экспериментально определить эту величину нельзя, но ее можно рассчитать, используя цикл Борна-Габера. В качестве примера рассмотрим следующую реакцию:



Для этого изобразим цикл:



Термохимический цикл для расчета энергии кристаллической решетки хлорида натрия складывается из следующих реакций:



Отсюда

$$E_p = \Delta_f H_{\text{NaCl}}^0 - \Delta_s H_{\text{Na}}^0 - \Delta_{\text{дисс.}} H_{\text{Cl}_2}^0 - \text{СЕ} - \text{ПИ} =$$

$$= -414,2 - 108,8 - 0,5 \cdot 242,7 - (-368,2) - 489,5 = -765,6 \text{ кДж/моль}$$

Иногда энергию решетки определяют как энергию обратного процесса, т. е. энергию, поглощаемую при разрушении одного моля кристаллического вещества с образованием газообразных одноатомных ионов, удаленных друг от друга на бесконечное расстояние. И, следовательно, эти величины отличаются друг от друга *только знаком*.

Поскольку потенциал ионизации, сродство к электрону и энергия диссоциации относятся к температуре 0 К, то надо брать и энтальпии образования и сублимации при этой температуре. Но во многих справочниках они обычно приведены для T=298К. В связи с этим при расчетах по циклу Борна-Габера пользуются приближением  $\Delta H_0^0 \approx \Delta H_{298}^0$ .

### § 1.3.9. Закон Кирхгофа

На практике тепловые эффекты реакций определяются при различных температурах, а для сопоставления необходимо пересчитать их к одной и той же температуре. Это невозможно без знания зависимости теплоемкости от температуры. Характер изменения теплоемкости от температуры представлен на рисунке 1. Теория теплоемкости, особенно для твердых тел и жидкостей, разработана недостаточно хорошо. Поэтому используют эмпирические формулы. Экспериментальные значения теплоемкостей при различных температурах стараются описать степенным рядом, причем в зависимости от желаемой степени точности используют ряды с различным числом членов. В общем виде:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad [14]$$

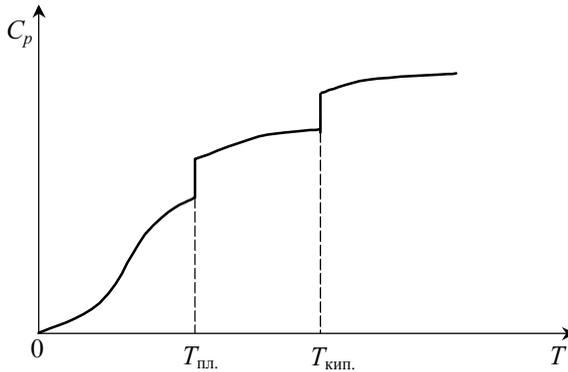
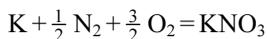


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры.

Чем больше членов, тем точнее описывается зависимость теплоемкости от температуры. Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для каждого вещества свои и определяются экспериментально. Площадь под кривой на рисунке 1 равна теплоте, которую надо добавить к  $\Delta_f H_0^0$ , чтобы получить значение энтальпии образования при любой температуре. Математически эта площадь равна определенному интегралу, и расчетная формула выглядит так:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_T^0 = & \Delta_f H_0^0 + \int_0^{T_{пл.}} C_{\kappa} dT + \Delta_m H^0 + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} C_{\text{ж}} dT + \Delta_v H^0 + \int_{T_{кип.}}^T C_{\Gamma} dT + \\ & + \sum \Delta H_{\text{фазовых переходов в-ва}} \quad [15] \end{aligned}$$

Например, для реакции:



при расчете  $\Delta_f H_T^0$  для  $T$  выше  $T_{\text{пл}}$  калия необходимо учитывать энтальпию плавления металлического калия.

Если соединение претерпевает полиморфные превращения, то необходимо учитывать и теплоты этих переходов.

Подставив в уравнение [13] уравнение [15], получим выражение для пересчета энтальпий реакций от одной температуры к другой:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \sum n_i \left( \Delta_f H_{298,i}^0 + \int C_{p,i} dt \right) - \sum n_j \left( \Delta_f H_{298,j}^0 + \int C_{p,j} dt \right) = \\ &= \left( \sum n_i \Delta_f H_{298,i}^0 - \sum n_j \Delta_f H_{298,j}^0 \right) + \int_{298}^T \left( \sum n_i C_{p,i} - \sum n_j C_{p,j} \right) dT \end{aligned} \quad [16]$$

Первая разность, согласно уравнению [13], представляет энтальпию реакции при  $T=298 \text{ K}$ , а вторая — изменение теплоемкости в результате реакции:

$$\Delta_r C_p = \sum n_i C_{p,i} - \sum n_j C_{p,j} \quad [17]$$

При расчете  $\Delta_r C_p$  также необходимо учитывать изменение теплоемкости при фазовых превращениях простых веществ, если в расчетном интервале температур они претерпевают фазовые переходы.

Из уравнения [16] получим выражение закона Кирхгофа для химической реакции:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dt \quad [18]$$

### § 1.4. Второй закон (начало) термодинамики

Ограниченность первого начала термодинамики заключается в том, что оно не определяет направления обмена тепловой энергией между телами. Первое начало не запрещает переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому. Суть *второго начала* состоит в том, что оно определяет направление самопроизвольного протекания процессов, в том числе и химических реакций.

**Самопроизвольным** называется процесс, который протекает самостоятельно без воздействия внешних факторов.

Например, если соединить два сосуда — заполненный газом и пустой, то газ самопроизвольно заполнит весь объем. Взаимодействие металлического натрия с водой при н. у. также происходит самопроизвольно. Обратные процессы можно осуществить, оказав *внешнее* воздействие. Для исследователя необходимо иметь критерий, с помощью которого можно было бы предсказать направление самопроизвольного протекания процесса.

Существует еще одна функция состояния, которая с учетом первого начала термодинамики позволяет предсказать направление протекания процесса в изолированных системах. Такой функцией состояния является **энтропия (S)**.

Интерпретировать энтропию можно как с точки зрения *макроскопического* состояния системы, так и с точки зрения *микроскопического*.

### § 1.4.1. Определение энтропии с позиций классической термодинамики

Если рассматривать систему в целом, то в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр.}}}{T} \quad [19]$$

Для необратимого процесса это равенство превращается в неравенство:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр.}}}{T} \quad [20]$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а определяется только значениями энтропии для системы в исходном и конечном состояниях. Размерность энтропии  $[S] = \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

Существует много формулировок второго начала термодинамики. Приведем одну из них.

*В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.*

В самопроизвольном процессе	$\Delta S > 0$ ;
в равновесном процессе	$\Delta S = 0$ ;
в не самопроизвольном процессе	$\Delta S < 0$ .

В случае изотермического процесса для идеального газа изменение внутренней энергии равно нулю, отсюда, согласно уравнению [3]:

$$Q_{\text{обр.}} = -A_{\text{расшир.}} \quad [21]$$

$$A_{\text{расшир.}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad [22]$$

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, получим:

$$A_{\text{расшир.}} = - \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [23]$$

Скомбинировав выражения [19], [21] и [23], получим для изменения энтропии в изотермическом процессе расширения одного моля идеального газа:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad [24]$$

Из определения  $C_p$  и уравнений [19] и [18] можно получить зависимость изменения энтропии от температуры:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_0^0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad [25]$$

или в частном случае, если  $\Delta C_p$  не зависит от температуры:

$$\Delta S = \Delta C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad [26]$$

### § 1.4.3. Статистическая интерпретация понятия энтропии

Больцман вывел соотношение, связывающее абсолютную энтропию с числом микроскопических состояний системы, соответствующих данному макроскопическому состоянию (или термодинамической вероятностью):

$$S = k \cdot \ln W, \quad [27]$$

где

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \text{ —}$$

постоянная Больцмана, а  $W$  — число микроскопических состояний системы.

Макроскопическое состояние включает в себя множество микроскопических состояний. Их число для различных систем может подсчитываться по-разному. По Больцману макроскопическое состояние определяется количеством частиц на каждом энергетическом уровне. Частицы имеют свой номер, а полная энергия системы постоянна. Микроскопические состояния отличаются друг от друга распределением частиц по уровням энергий. Например, система из трех молекул, которые располагаются на трёх энергетических уровнях, а полная энергия системы равна пяти условным единицам, описывается двумя макроскопическими состояниями:

1	2
3 у. е. —————	3 у. е. — <u>1○</u> —————
2 у. е. — <u>1○ 2○</u> —————	2 у. е. —————
1 у. е. — <u>3○</u> —————	1 у. е. — <u>2○ 3○</u> —————

Каждому из них соответствуют по три микроскопических состояния ( $W_1=3, W_2=3$ ):

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

В термодинамике мы имеем дело с системами, состоящими из огромного числа частиц, с множеством макросостояний с различными  $W$ .

Из формулировки второго начала термодинамики следует, что в изолированной системе при самопроизвольном процессе энтропия возрастает. Система будет самопроизвольно стремиться к макросостоянию с максимальным  $W$ . Отсюда энтропию можно рассматривать как меру хаоса системы.

При абсолютной температуре  $T=0\text{K}$  чистые химические вещества образуют идеальные кристаллы, и их состояние можно описать только *одним способом* ( $W=1$ ), а логарифм единицы равен нулю. Согласно выражению [27], энтропия при этой температуре равна нулю. Пользуясь этим, можно сформулировать **третье начало термодинамики** как:

Энтропия химических веществ при абсолютном нуле равна нулю.

Таким образом, энтропия является единственной функцией состояния, для которой можно рассчитать абсолютное значение:

$$S_T = \int_0^{T_{пл.}} \frac{C_{p, мв.}}{T} dT + \frac{\Delta_m H^o}{T_{пл.}} + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \frac{C_{p, жс.}}{T} dT + \frac{\Delta_v H^o}{T_{кип.}} + \int_{T_{кип.}}^T \frac{C_{p, г.}}{T} dT \quad [28]$$

Второй закон термодинамики дает критерии для самопроизвольности протекания процессов ( $\Delta S > 0$ ) и равновесия ( $\Delta S = 0$ ) в *изолированных* системах, которые практически не существуют. Можно применить второй закон термодинамики к неизолированным системам, поддерживаемым при постоянной температуре. Кроме того, предполагается, что система сохраняет постоянный объем или постоянное давление.

### § 1.4.4. Свободная энергия Гиббса

Согласно второму началу термодинамики (уравнения [19] и [20]), при постоянном давлении и температуре для обратимого процесса:

$$Q_p - T\Delta S = \Delta H_T - T\Delta S_T = 0, \quad [29]$$

а для необратимого процесса

$$\Delta H_T - T\Delta S_T < 0. \quad [30]$$

Разность, описываемая уравнением [30], представляет собой новую функцию состояния, так как является разностью двух функций состояния: энтальпии и энтропии, умноженной на температуру, которая, в свою очередь, подпадает под определение функции состояния. Называется эта функция **свободной энергией Гиббса** (или изобарно-изотермическим потенциалом), обозначается буквой  $G$  и имеет размерность кДж/моль.

Изменение свободной энергии в процессе равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T. \quad [31]$$

При постоянной температуре, когда  $\Delta T = 0$ , уравнение [31] превращается в следующее равенство:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad [32]$$

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии системы равно сумме теплоты, выделенной или поглощенной в результате химической реакции или другого процесса, и полной работы, совершенной системой [2]. Полная работа процесса, протекающего при постоянных давлении и температуре, складывается из работы против сил давления и полезной работы:

$$A = -p\Delta V + A_{\text{полезн.}} \quad [33]$$

Подставив в уравнение [32] значение изменения энтальпии [7], получим:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V \quad [34]$$

Комбинируя уравнения [2], [19] и [33] с уравнением [34], для изменения свободной энергии Гиббса получим:

$$\Delta G = -p\Delta V + A_{\text{полезн}} + T\Delta S + p\Delta V - T\Delta S.$$

Сократив подобные члены, получим выражение:

$$\Delta G = A_{\text{полезн}}. \quad [35]$$

Из выражения [35] вытекает физический смысл изменения свободной энергии Гиббса:

*Изменение свободной энергии равно максимальной полезной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.*

Иными словами, это энергия, которую можно «изъять» из системы в виде полезной работы. Поэтому она и называется «свободной».

### § 1.4.5. Химический потенциал

По определению работа — это произведение обобщенной силы на обобщенную координату. В химической реакции такой «движущей силой» может служить так называемый *химический потенциал*  $\mu$ , а координатой - число молей  $n$ :

$$G = \mu n \quad [36]$$

Если число молей равно единице, то химический потенциал равен свободной энергии. Иными словами, **химический потенциал** — это мольная свободная энергия вещества. Это утверждение определяет его физический смысл.

Переходя к смесям чистых веществ, например, смеси нескольких идеальных газов, которые не взаимодействуют между собой, можно записать выражение для химического потенциала одного из газов как:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad [37]$$

где  $\mu_i^0$  — химический потенциал чистого компонента, а  $p_i$  — его

парциальное давление<sup>3</sup>.

Аналогичным образом можно записать для идеальных растворов зависимость химического потенциала от концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i, \quad [38]$$

где  $c_i$  — концентрация  $i$ -го компонента.

Для смесей, в которых происходит взаимодействие компонентов, в уравнении [38] концентрацию необходимо заменить активностью, или активной концентрацией компонента, которая определяется как

$$a_i = \gamma_i c_i, \quad [39]$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента.

Активность компонента в жидкой смеси можно найти как отношение парциального давления газа над этой жидкостью к давлению насыщенного пара чистого компонента при той же температуре:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}. \quad [40]$$

### § 1.4.6. Химическое равновесие

Необходимым признаком химического (термодинамического) равновесия системы является неизменность её состояния во времени при заданных внешних условиях.

Химическое равновесие носит динамический характер: какое количество исходных веществ вступает в реакцию, такое же образуется в результате обратной реакции. Достаточным доказательством существования химического равновесия является достижение его с обеих сторон, т.е. в результате протекания как прямого, так и обратного процессов. Химические равновесия чаще всего изучаются при постоянных давлении и температуре. Система стремится к минимуму свободной энергии, который наблюдается в состоянии равновесия.

Используя закон Гесса в применении к свободной энергии Гиббса, можно получить следующий критерий химического равновесия:

$$\Delta_r G = \sum n_i G_i - \sum n_j G_j, \quad [41]$$

---

<sup>3</sup> Парциальное давление - такое давление, которое производил бы каждый из компонентов газовой смеси, если бы он был один и занимал тот же объем, что и смесь газов при той же температуре.

где  $n_i, n_j$  — стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции и исходных веществ соответственно, а  $G_i$  и  $G_j$  — мольная свободная энергия  $i$ -го продукта реакции и  $j$ -го исходного вещества.

Заменив мольное значение свободной энергии химическим потенциалом (правомерность этой операции следует из его физического смысла), получим:

$$\Delta_r G = \sum n_i \mu_i - \sum n_j \mu_j . \quad [42]$$

Подставив вместо химического потенциала в [42] его значение из выражения [37], получим:

$$\Delta_r G = \sum n_i (\mu_i^0 + RT \ln p_i) - \sum n_j (\mu_j^0 + RT \ln p_j), \quad [43]$$

где  $\mu_i^0, \mu_j^0$  — стандартное значение химического потенциала компонента. Раскрыв скобки и перегруппировав члены, получим:

$$\Delta_r G = \left( \sum n_i \mu_i^0 - \sum n_j \mu_j^0 \right) - \left( \sum n_i RT \ln p_i - \sum n_j RT \ln p_j \right). \quad [44]$$

Разность сумм стандартных химических потенциалов равна стандартному изменению свободной энергии. Вспомнив математические действия с логарифмами<sup>4</sup>, преобразуем вторую разность этого уравнения. В результате получим следующее выражение:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{\prod p_i^{n_i}}{\prod p_j^{n_j}} . \quad [45]$$

При достижении равновесия в системе изменение свободной энергии Гиббса химической реакции равно нулю, и уравнение [45] в этом случае принимает вид:

---

<sup>4</sup> а) сумма логарифмов чисел равна логарифму произведения этих чисел:  $\ln a + \ln b + \ln c + \dots = \ln a \cdot b \cdot c \dots$  или в общем виде:  $\sum \ln n_i = \ln \prod n_i$  ;

б) разность логарифмов чисел равна логарифму отношения этих чисел:  $\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$

в) произведение числа  $a$  на логарифм числа  $b$  равно логарифму числа  $b$  в степени  $a$ :

$a \cdot \ln b = \ln b^a$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \frac{\prod p_i^{n_i}}{\prod p_j^{n_j}}. \quad [46]$$

Изменение свободной энергии при постоянной температуре равно постоянной величине. Это возможно только в случае, если отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции к произведению парциальных давлений исходных веществ в соответствующих степенях — также величина постоянная. Называется она **константой равновесия**:

$$K_p = \frac{\prod p_i^{n_i}}{\prod p_j^{n_j}}. \quad [47]$$

Индекс — буква  $p$  в константе равновесия — означает, что константа равновесия записана через парциальные давления.

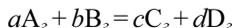
Если реакция протекает в гомогенной системе и без участия газов (в растворе), то константа равновесия записывается через концентрации реагирующих веществ:

$$K_c = \frac{\prod c_i^{n_i}}{\prod c_j^{n_j}}, \quad [48]$$

где  $c_i$  и  $c_j$  — концентрации  $i$ -го продукта реакции и  $j$ -го исходного вещества, соответственно.

Рассмотрим несколько примеров записи констант равновесия для конкретных реакций.

1. Для реакции, протекающей в газовой фазе:



константа равновесия будет определяться следующим выражением:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}.$$

2. Для гетерогенной реакции, в которой участвуют вещества в разных агрегатных состояниях, например:



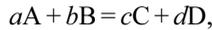
константа равновесия должна быть записана так:

$$K_p = \frac{a_{\text{CuO}} \cdot p_{\text{NO}_2}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{Cu(NO}_3)_2}^2},$$

где  $a_{\text{Cu(NO}_3)_2}$  и  $a_{\text{CuO}}$  — активности соответствующих соединений, которые равны единице, так как эти соединения в данном случае не растворяются друг в друге, а образуют механическую смесь. В этом случае константа равновесия для реакции термического разложения нитрата меди примет следующий вид:

$$K_p = p_{\text{NO}_2}^4 \cdot p_{\text{O}_2}$$

3. Для гомогенных реакций, протекающих без участия газообразных веществ, например:



константа равновесия запишется:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Условная запись  $[X]$  означает, что *равновесная концентрация* вещества X выражена в единицах моль/л. В общем случае константа равновесия  $K_c$  должна быть выражена через *активности* (см.[39]) реагирующих веществ. Для *идеальных* растворов коэффициенты активности равны единице, и активности будут равны молярным концентрациям.

Уравнения [47] и [48] представляют собой одну из форм выражения **закона действующих масс**.

Подставив уравнения [47] и [48] в [46], получим:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p \quad [49]$$

и

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_c \quad [50]$$

В связи с тем, что константа равновесия стоит под знаком логарифма, встает вопрос о ее размерности. В выражениях для  $K_p$  и  $K_c$ , приведенных выше, размерности их определяется соотношением сумм  $(a+b)$  и  $(c+d)$ . В случае равенства этих сумм константы не имеют размерности. Но это частный случай. В общем случае суммы не равны между собой и, следовательно, константы имеют размерность, а их численные значения будут изменяться с изменением выбора единиц измерения давления и концентрации.

Логарифмировать величины, имеющие размерность, нельзя. Логарифмируемая величина должна быть безразмерной. Для получения безразмерных констант их вычисляют не в абсолютных единицах, а в относительных, относя абсолютные значения к одной атмосфере и одному моллю на литр (т.е. используют объемную и мольную доли). В этом случае величина константы равновесия не будет зависеть от выбора единиц измерения. Поэтому авторы придерживаются точки зрения, что константа равновесия является величиной *безразмерной*. Но на этот вопрос существует и другая точка зрения.

#### **Факторы, влияющие на константу равновесия.**

1. Основным фактором, влияющим на константу равновесия, является *природа реагирующих веществ*. Под природой реагирующих веществ прежде всего понимают прочность химических связей в соединениях, так как в результате реакции происходит разрыв одних и образование других связей, что и определяет изменения энтальпии и энтропии данной реакции.

2. Другим фактором, определяющим значение константы равновесия, служит *температура*. Для получения зависимости константы равновесия от температуры объединим уравнения [32] и [49] для выражения изменения свободной энергии Гиббса в реакциях:

$$-RT \ln K_p = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0. \quad [51]$$

Разделив обе части уравнения [51] на  $RT$ , получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} \quad [52]$$

В предположении, что  $\Delta_r H_T^0$  и  $\Delta_r S_T^0$  не зависят от температуры, а это допущение справедливо для относительно узкого интервала температур (100–200°), уравнение [52] легко привести к уравнению прямой. Если принять за  $y$  логарифм константы равновесия, а за  $x$  — обратную температуру, уравнение [53] принимает вид:

$$y = ax + b,$$

где

$$a = -\Delta_r H_T^0 / R,$$

а

$$b = \Delta_r S_T^0 / R.$$

Из аналитической геометрии следует, что  $a$  — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс:  $a = \operatorname{tg} \alpha$ , а  $b$  соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (см. рис.2), отсюда:

$$\Delta H_T^0 = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad [53]$$

и

$$\Delta_r S_T^0 = b \cdot R \quad [54]$$

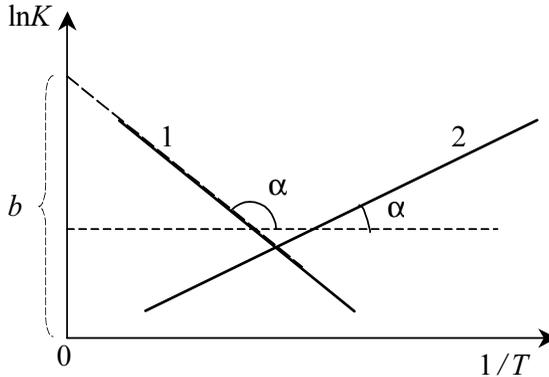


Рис. 2. Температурная зависимость константы равновесия

Прямая «1» на рис.2 отражает зависимость константы равновесия от температуры для эндотермической реакции, а прямая «2» — для экзотермической реакции.

Таким образом, чтобы найти изменения энтальпии и энтропии реакции опытным путем, необходимо определить константы равновесия при различных температурах и построить соответствующий график. Для определения величины изменения энтальпии не имеет значения, в каких величинах выражаются парциальные давления, так как тангенс угла наклона прямой меняться не будет. Выбор единиц измерения повлияет лишь на параллельное смещение прямой. Он повлияет на величину «отсекаемого» отрезка на оси ординат, и основная ошибка будет в определении изменения энтропии. Чтобы избежать этой ошибки, константу равновесия надо рассчитывать через объемные или мольные доли, соответственно, т. е. использовать безразмерные величины.

#### Смещение равновесия.

Константа равновесия не зависит от парциальных давлений и концентраций реагирующих веществ. Их изменение влияет только на смещение *положения* равновесия и степень превращения веществ. Под **степенью превращения вещества** будем понимать отношение количества вещества в равновесной смеси к исходному количеству этого вещества.

Если константа равновесия много больше единицы, то из уравнений [47] и [48] следует, что равновесие смещено в сторону прямой реакции, т.е. в сторону образования продуктов реакции. В

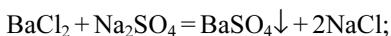
этом случае говорят, что равновесие смещено вправо. Если константа равновесия много меньше единицы, то равновесие смещено в сторону исходных веществ, т.е. влево.

Так как для любой реакции имеется определенное значение константы равновесия при данной температуре, то говорить о необратимых реакциях не имеет смысла. Речь может идти лишь о *практической* необратимости. Признаками *практической* необратимости реакций являются:

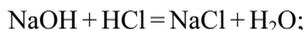
1) выделение газообразного вещества



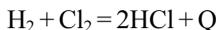
2) выпадение осадка



3) образование плохо диссоциирующего вещества



4) выделение большого количества энергии



(последняя реакция протекает со взрывом).

Общим принципом смещения положения равновесия в системе является **принцип Ле Шателье**:

*если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая компенсирует это воздействие.*

а) При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону той реакции, которая уменьшает концентрацию этого вещества;

б) При увеличении давления равновесие в системе сместится в сторону той реакции, в результате которой уменьшается объем системы (для реакций, протекающих с участием газообразных веществ - в сторону той реакции, которая ведет к образованию меньших количеств газообразных веществ);

в) Повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции.

Классическим примером, иллюстрирующим этот принцип, является реакция синтеза аммиака:



В реакцию вступают 4 моля газообразных веществ, а образуются 2 моля, т.е. реакция сопровождается уменьшением количеств газообразных веществ (или уменьшением объема, при условии постоянного давления), следовательно, процесс получения аммиака надо проводить при высоком давлении.

Реакция является экзотермической — протекает с выделением тепла, поэтому этот процесс надо проводить при *возможно* более низкой температуре. Однако при низких температурах реакционные способности водорода и азота очень низки. Поэтому процесс проводят при некоторой *оптимальной* температуре и обязательно в присутствии катализатора. Катализатор *не влияет* на смещение положения равновесия, так как увеличивает скорости как прямой, так и обратной реакций. Он сокращает *время достижения равновесия*.

При условиях, используемых на практике: давление  $p=30$  Мпа, температура  $t \approx 500^\circ\text{C}$ , катализатор — восстановленное железо, активированное оксидами  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , — равновесная концентрация аммиака в газовой смеси составляет  $\sim 30\%$ .

Увеличение общего давления привело к *смещению положения равновесия*, но при этом никак *не повлияло на константу равновесия*, которая при этом осталась неизменной. Изменилась лишь степень превращения веществ. Проиллюстрируем связь между этими величинами на примере реакции диссоциации галогенов:



Пусть начальное количество  $\text{Г}_2$  равно  $n$  молекул, а степень превращения  $\eta$ , тогда равновесное количество молекул галогена будет равна  $n(1-\eta)$ , а количество образовавшихся атомов —  $2\eta n$ . Общее число частиц в равновесном состоянии составит  $n(1+\eta)$ . Мольная доля молекул галогена ( $\text{Г}_2$ ) будет равна  $\frac{1-\eta}{1+\eta}$ , а атомов галогена ( $\text{Г}$ ) —

$\frac{2\eta}{1+\eta}$ . Из закона Дальтона следует, что общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов, составляющих эту смесь. Зная общее давление газовой смеси и мольную долю каждого компонента, можно рассчитать парциальные давления газов, составляющих смесь:

$$p_{\text{Г}_2} = p_{\text{общ.}} \frac{1-\eta}{1+\eta}$$

и

$$p_{\text{Г}} = p_{\text{общ.}} \frac{2\eta}{1+\eta}.$$

Подставив полученные значения парциальных давлений в выражение для константы равновесия, получим:

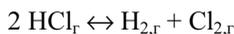
$$K_p = \frac{p_{\Gamma}^2}{p_{\Gamma_2}} = \frac{4\eta^2(1+\eta) \cdot p_{\text{общ}}^2}{(1+\eta)^2 \cdot (1-\eta) \cdot p_{\text{общ.}}} = \frac{4\eta^2}{1-\eta^2} \cdot p_{\text{общ.}} \quad [55]$$

Поскольку константа равновесия при постоянной температуре — величина постоянная, изменение общего давления будет приводить к изменению степени превращения. Для рассматриваемого случая это означает, что увеличение общего давления приведет к уменьшению степени диссоциации галогенов. Аналогичный вывод можно сделать, применив к данной системе принцип Ле Шателье.

Используя такой подход, можно получить аналогичную зависимость  $K_c$  от общего объема:

$$K_c = \frac{4 \cdot \eta^2}{(1-\eta^2) \cdot V_{\text{общ.}}} \quad [56]$$

Выражения [55] и [56] справедливы только для случая диссоциации гомоядерных двухатомных молекул. Для диссоциации гетероядерных молекул, например, HCl:



зависимости  $K_p$  от общего давления и  $K_c$  от общего объема выглядят так:

$$K_p = \frac{\eta^2}{1-\eta^2} p_{\text{общ.}} \quad [57]$$

и

$$K_c = \frac{\eta^2}{(1-\eta^2) \cdot V_{\text{общ.}}} \quad [58]$$

Иными словами, для каждой равновесной системы существует своё выражение, связывающее константу равновесия и общее давление.

### § 1.4.7. Направление протекания реакций

Рассмотрим возможность самопроизвольного протекания химической реакции в зависимости от знака энтальпийного и энтропийного членов в выражении изменения свободной энергии. Если изменение свободной энергии меньше нуля, то реакция протекает самопроизвольно. Если  $\Delta G=0$ , начальные и конечные состояния могут существовать в равновесии. Если же изменение

свободной энергии больше нуля, самопроизвольно протекает обратная реакция. А так как, согласно уравнению [32], изменение свободной энергии выражается через изменения энтальпии и энтропии (в предположении, что они не зависят от температуры), то их знаки будут определять знак  $\Delta G$ . В ниже рассмотренных примерах принимается, что парциальные давления всех газообразных участников реакций равны по одной атмосфере, т. е.  $\Delta G_2 = \Delta G_2^0$ . В этом случае можно использовать в расчётах стандартные изменения энтальпии и энтропии. Возможны четыре случая.

**Первый:** когда *изменение энтальпии отрицательно, а изменение энтропии положительно*, то изменение свободной энергии всегда отрицательно. Такие реакции самопроизвольно протекают в прямом направлении. Примером может служить реакция горения черного пороха, которая протекает по следующему суммарному уравнению:



**Таблица 2**  
Энтальпии образования и энтропии участников реакции.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/(моль · К)
$\text{KNO}_3$	-492,17	132,93
$\text{C}_{\text{графит}}$	0	5,74
$\text{S}$	0	31,88
$\text{N}_2$	0	191,5
$\text{CO}_2$	-393,51	213,6
$\text{K}_2\text{S}$	-387,3	113,0

Для этой реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298, \text{N}_2}^0 + 3 \Delta_f H_{298, \text{CO}_2}^0 + \Delta_f H_{298, \text{K}_2\text{S}}^0 -$$

$$- 2 \Delta_f H_{298, \text{KNO}_3}^0 - 3 \Delta_f H_{298, \text{C}}^0 - \Delta_f H_{298, \text{S}}^0 =$$

$$= 0 + 3 \cdot (-393,51) + (-387,3) - 2 \cdot (-492,71) - 0 - 0 = -582,41 \text{ кДж,}$$

а

$$\Delta_r S = S_{298, \text{N}_2}^0 + 3S_{298, \text{CO}_2}^0 + S_{298, \text{K}_2\text{S}}^0 - 2S_{298, \text{KNO}_3}^0 - 3S_{298, \text{C}}^0 - S_{298, \text{S}}^0 =$$

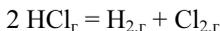
$$= 191,5 + 3 \cdot 213,6 + 113 - 2 \cdot 132,93 - 3 \cdot 5,74 - 31,88 = 630,34 \text{ Дж/К}$$

Следовательно,

$$\Delta_r G_{298}^0 = -582,41 - 298 \cdot 630,34 \cdot 10^{-3} = -770,25 \text{ кДж} < 0,$$

и реакция протекает самопроизвольно.

**Второй:** когда *изменение энтальпии* положительно, а *изменение энтропии* отрицательно. Эти реакции в прямом направлении самопроизвольно не идут, самопроизвольно протекает обратная реакция. В качестве примера приведем реакцию термического разложения хлористого водорода на простые вещества:



Изменение энтальпии этой реакции равно двум энергиям разрыва связей Н–Сl и составляет  $92,3 \times 2 = 184,6$  кДж. Изменение энтропии равно:

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298,\text{H}_2}^0 + S_{298,\text{Cl}_2}^0 - 2S_{298,\text{HCl}}^0 = 130,6 + 223 - 2 \cdot 186,7 = -$$

19,8 Дж/К

$$\Delta_r G_{298}^0 = 184,6 - 298 \times (-19,8) \times 10^{-3} = 190,5 \text{ кДж} > 0$$

**Третий:** когда как *изменение энтальпии*, так и *энтропии* отрицательны. В этом случае направление самопроизвольного процесса определяется температурой. При низкой температуре самопроизвольно идет прямая реакция, так как по абсолютной величине изменение энтальпии больше произведения температуры на изменение энтропии. Например, в реакции образования хлорида аммония из газообразных хлористого водорода и аммиака:



$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298,\text{NH}_4\text{Cl}}^0 - \Delta_f H_{298,\text{Cl}}^0 - \Delta_f H_{298,\text{NH}_3}^0 =$$

$$= -315,4 - (-92,3) - (-46,2) = -176,9 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S = S_{298,\text{NH}_4\text{Cl}} - S_{298,\text{NH}_3} - S_{298,\text{HCl}} = 94,6 - 192,5 - 186,7 = -$$

284,6 кДж

$$\Delta_r G_{298}^0 = -176,9 - 298 \times (-284,6) \times 10^{-3} = -92,1 \text{ кДж} < 0$$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -176,9 - 1000 \times (-284,6) \times 10^{-3} = 107,7 \text{ кДж} > 0$$

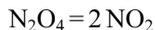
Т. к. при равновесии изменение свободной энергии равно нулю ( $\Delta G = 0$ ), то температура, при которой система находится в равновесии, равна

$$T = \frac{\Delta_r H_T^0}{\Delta_r S_T^0} \quad [59]$$

и

$$T = \frac{176,9}{284,6 \times 10^{-3}} = 621,6 \text{ К}$$

**Четвертый:** когда *изменение энтальпии и энтропии* положительные. Направление реакции также зависит от температуры: при низкой температуре самопроизвольно будет протекать обратная реакции, а при высокой – прямая. Это характерно для реакций диссоциации:



Для данной реакции  $\Delta_r H_{298}^0 = 57,3 \text{ кДж}$ ;  $\Delta_r S_{298}^0 = 176,6 \text{ Дж/К}$  и  $\Delta_r G_{298}^0 = 4,7 \text{ кДж}$ .

Температура, при которой устанавливается состояние равновесия:  $T = 324,5 \text{ К}$ . Ниже этой температуры самопроизвольно протекает реакция димеризации, а выше – реакция диссоциации.

## ГЛАВА 2

### ОСНОВЫ КИНЕТИКИ

---

В предыдущем разделе были сформулированы критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Но это не означает, что если реакция с точки зрения термодинамики может идти самопроизвольно, то она мгновенно осуществится. Примером может служить существование человека в окружающей среде. Человеческие ткани в основном состоят из различных органических соединений. Процесс взаимодействия практически любого органического соединения с кислородом является самопроизвольным процессом с точки зрения термодинамики. Но человек на воздухе не сгорает, а существует достаточно долгое время, обеспечивая свое существование за счет реакций окисления органических соединений. В то же время процесс сгорания природного газа протекает достаточно быстро, а некоторые реакции сопровождаются взрывами, т. е. выделением большого количества энергии в доли секунды. Иными словами, существует какой-то другой барьер протекания химических реакций, помимо термодинамического.

Изучением скоростей протекания химических реакций и их механизмами занимается **химическая кинетика**. Все химические реакции имеют сложный механизм. Под **механизмом реакции** понимают последовательность протекания промежуточных стадий реакции, в результате которой происходит образование конечных веществ. Уравнение реакции практически никогда не отражает её механизм, а скорость протекания реакции в этом случае определяется скоростью наиболее медленной стадии, называемой **лимитирующей стадией**.

#### § 2.1. Скорость химической реакции

Запишем уравнение элементарной химической реакции в общем виде:



где А, В — исходные вещества, D, E — продукты реакции, строчными буквами (*a*, *b*, *d*, *e*) обозначены стехиометрические коэффициенты.

Напомним, что реакция, протекающая слева направо и отражающая процесс взаимодействия исходных веществ, называется прямой реакцией. Реакция, идущая в обратном направлении, называется обратной.

Построим график, на оси ординат которого отложим концентрацию одного (любого) из компонентов системы, а на оси абсцисс — время.

По мере протекания химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются. Выберем два момента времени  $t_1$  и  $t_2$ . Им будут соответствовать концентрации  $c_1$  и  $c_2$ . **Скорость химической реакции** определяется как *изменение концентрации любого из веществ в единицу времени*, что математически можно выразить так:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad [60]$$

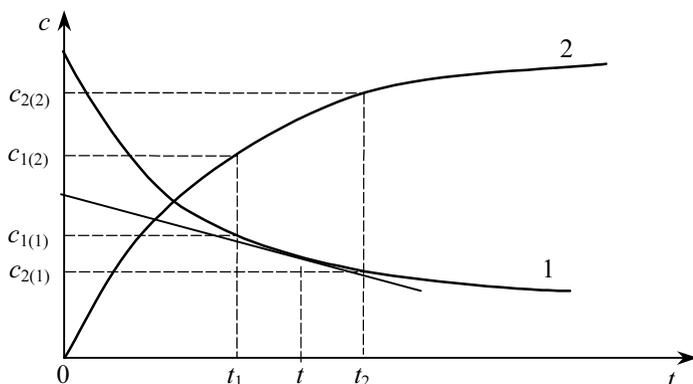


Рис. 3. Зависимость концентраций одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов реакции (2) от времени.

Если скорость реакции определять по одному из исходных веществ, то мы получим отрицательное значение, т.к.  $c_{2(1)} < c_{1(1)}$ . Но это не означает, что скорость реакции отрицательная величина, чего не может быть по физическому смыслу. Знак «минус» показывает, что концентрация исходного вещества во времени уменьшается. В то же время скорость обратной реакции будет со знаком «плюс», т.е. концентрация продукта увеличивается. Уравнение [60] определяет среднюю скорость реакции за выбранный *промежуток времени*. Если выбрать другой временной интервал, то ему будет соответствовать другая средняя скорость. Исследователя же интересует «истинная скорость» реакции в данный *момент* времени. К ее получению можно приблизиться, уменьшая временной интервал. Тогда истинная скорость реакции будет равна пределу отношения изменения концентрации к промежутку времени при  $\Delta t \rightarrow 0$ :

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{dc}{dt} \quad [61]$$

Этот предел равен производной, которую можно найти как *тангенс угла наклона* касательной в точке, соответствующей данному *моменту* времени. Поэтому истинную скорость называют еще и *мгновенной*.

Очевидно, что это определение не однозначно. Если определять скорость реакции по концентрациям различных веществ, мы получим разные результаты, поэтому необходимо указывать, по какому из веществ была определена скорость реакции, или использовать другое соотношение:

$$V_i = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}, \quad [62]$$

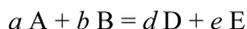
где  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции.

## § 2.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от условий, в которых она протекает. Рассматриваемые ниже факторы, влияющие на скорость протекания реакций, относятся к *гомогенным реакциям*

**I. Природа реагирующих веществ.** Под природой реагирующих веществ понимают природу химической связи в молекулах реагентов и ее прочность. Разрыв связей и образование новых связей определяют величину константы скорости, и тем самым влияют на процесс протекания реакции.

**II. Концентрация реагирующих веществ.** Необходимым (но не достаточным) условием для того, чтобы молекула *A* прореагировала с молекулой *B*, является столкновение этих молекул. Вероятность столкновения молекул напрямую зависит от количества молекул в единице объема, а оно определяется концентрациями реагирующих веществ. Вероятность столкновения двух молекул равна произведению вероятностей нахождения каждой из молекул в точке столкновения. Следовательно, скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, указывающих количество молекул данного сорта, участвующих в реакции (стехиометрические коэффициенты). Зависимость скорости элементарной химической реакции:



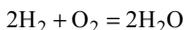
от концентраций реагирующих веществ описывается следующим уравнением:

$$V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad [63]$$

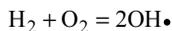
где  $k$  — константа пропорциональности, называемая **константой скорости химической реакции**,  $[A]$ ,  $[B]$  — концентрации веществ А и В, выраженные в единицах моль/л,  $a$ ,  $b$  — стехиометрические коэффициенты.

Если в уравнении [63], связывающем скорость реакции с концентрациями, приравнять их к единице, то получим, что скорость реакции будет равна постоянной величине  $k$ . Из этого равенства следует физический смысл константы скорости химической реакции. *Константа скорости химической реакции численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных одному молью на литр, т. е. константа скорости равна удельной скорости реакции.*

Однако, как уже отмечалось выше, подавляющее большинство реакций идёт в несколько стадий. Например, для реакции:



первая стадия (всего их около десяти) выглядит так:



а следующая, приводящая к началу цепной реакции, так:



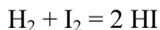
Поэтому кинетическое уравнение обычно имеет вид:

$$V = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n,$$

где  $m$ ,  $n$  — величины, определяемые экспериментально.

Сумма показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении реакции называется **порядком химической реакции**. Для уравнения, приведенного выше, порядок реакции равен  $(m+n)$ . Порядок по данному веществу (*частный порядок*) определяется как показатель степени при концентрации этого вещества. Так порядок по веществу А равен  $m$ .

Например, общий порядок реакции:



равен двум, частные порядки по водороду и по йоду равны единице.

Химические реакции можно классифицировать по числу частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте. В соответствии с этим признаком реакции делятся на:

*мономолекулярные* — реакции, в которых такой акт представляет собой химическое превращение одной молекулы (реакции изомеризации, диссоциация молекул, радиоактивный распад);

*бимолекулярные* — реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул;

*тримолекулярные* — реакции, протекающие при столкновении трех молекул.

Вероятность столкновения трех молекул при нормальном давлении мала, поэтому тримолекулярные реакции весьма редки. Реакции большей молекулярности практически не встречаются.

Стехиометрическое уравнение реакции отражает материальный баланс, но не механизм реакции. Большинство реакций представляют собой совокупность нескольких последовательных стадий, каждая из которых может относиться к любой из указанных выше кинетических групп. И только для небольшого числа реакций механизм реакции совпадает со стехиометрическим уравнением.

Молекулярность реакции — теоретическое понятие. Для того чтобы определить молекулярность реакции, необходимо знать *механизм* ее протекания.

Порядок реакции является экспериментальной величиной и определяется по зависимости скорости реакции от концентраций веществ, найденной из опытных данных. Только для простых реакций, механизм которых соответствует стехиометрическому уравнению, порядок реакции и молекулярность имеют одинаковое значение. Например, реакция синтеза иодоводорода формально является бимолекулярной реакцией, и порядок ее согласно уравнению равен двум. В большинстве же случаев порядок реакции и молекулярность не совпадают.

Общий порядок реакции определяется порядком наиболее медленной идущей стадии. Таких стадий может быть несколько, и поэтому экспериментально определенный порядок реакции может быть дробной величиной.

Реакция взаимодействия хлора с водородом *формально* является реакцией второго порядка. Хорошо известно, что эта реакция протекает при освещении по цепному механизму со взрывом.

Заполним сосуд смесью водорода с хлором и опустим его открытым горлом в эксикатор с водой. Гипотетически предположим, что эта реакция будет протекать с измеримой скоростью. Образующийся хлороводород мгновенно растворяется в воде. За счет этого вода начнет заполнять колбу, уменьшая объем непрореагировавшей смеси водорода и хлора. Так как в реакцию вступают два объема реагентов и образуются два объема хлороводорода, на которые уменьшается объем реакционной смеси, концентрации реагирующих веществ меняться не будут. Иными словами, реакция будет протекать с постоянной скоростью и не будет зависеть от концентраций реагирующих веществ. Такое возможно лишь в том случае, когда общий порядок реакции равен нулю.

Реакции, протекающие с постоянной скоростью, не зависящей от концентрации, являются реакциями нулевого порядка:

$$V = k \cdot C^0 = k \quad [64]$$

**III. Температура.** С увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул, а следовательно, и скорость их движения. Увеличение скорости приводит к увеличению числа столкновений молекул и, как следствие этого, к увеличению скорости реакции. Экспериментально было установлено, что при увеличении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость химической реакции возрастает в два-четыре раза:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{10}, \quad [65]$$

где  $V_1$  — скорость реакции при температуре  $T_1$ ,  $V_2$  — скорость при температуре  $T_2$ . Коэффициент  $\gamma$  называется **температурным коэффициентом скорости** реакции, и его значение для большинства неорганических веществ варьирует от двух до четырех. Эта закономерность носит название **правила Вант-Гоффа**.

При увеличении температуры скорость реакции увеличивается, и при этом концентрации реагирующих веществ не меняются. Следовательно, константа скорости будет изменяться с изменением температуры. Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции от температуры позволило Аррениусу предложить уравнение, названное его именем:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \quad [66]$$

Из этого уравнения следует, что константа скорости реакции экспоненциально растет с увеличением температуры. Аррениус предположил, что константа  $A$ , фигурирующая в эмпирическом уравнении [66], равна отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной, а константа  $B$ , ее чаще обозначают через  $\ln k_0$ , учитывает число эффективных (то есть приводящих к химической реакции) столкновений. С учетом этого уравнение [66] можно привести к виду:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [67]$$

Если построить график зависимости экспериментально найденных величин  $\ln k$  от обратной температуры, то получим прямую линию (рис. 4). Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при  $1/T \rightarrow 0$ , равен  $\ln k_0$ , а тангенс угла  $\varphi$  наклона прямой

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R} \quad [68]$$

Из величины тангенса угла наклона прямой можно определить энергию активации.

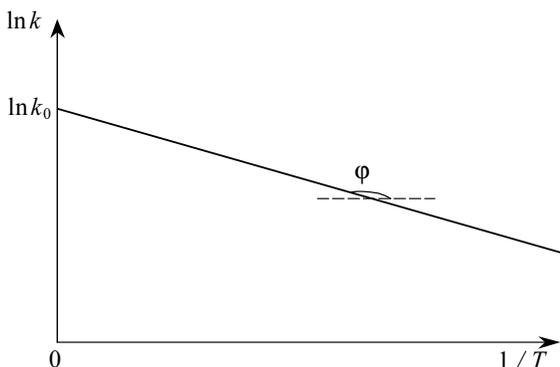


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

Найти энергию активации можно, измерив скорость реакции при двух разных температурах. Отношение скоростей реакций равно отношению констант скоростей или разности их логарифмов, что позволяет исключить  $\ln k_0$ :

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}$$

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

[69]

Безусловно, скорость химической реакции зависит от числа столкновений молекул реагирующих веществ. Но не всякое столкновение приводит к протеканию реакции. Образование продуктов реакции происходит лишь при столкновении «активных» молекул, т.е. молекул, обладающих энергией выше определенного энергетического барьера. При любой заданной температуре молекулы обладают различными энергиями. Существует распределение молекул по энергиям. Зависимость числа молекул от самой энергии приведена на рис. 5.

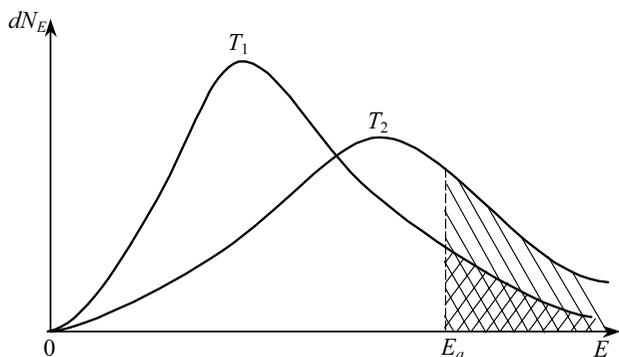


Рис. 5. Кривая распределения молекул по кинетическим энергиям.

На рис.5 приведены две кривые распределения молекул по энергиям при разных температурах, причем  $T_2 > T_1$ . Из рисунка видно, что средняя кинетическая энергия увеличивается, а число молекул, обладающих средней кинетической энергией, уменьшается. Это происходит из-за того, что площадь под кривой, соответствующая общему числу молекул, не меняется, так как число молекул остается постоянным. Пусть  $E_a$  — энергия, соответствующая энергетическому барьеру начала реакции. Тогда площадь, заштрихованная под кривой, будет определять число молекул, способных вступить в реакцию, т.е. «активных» молекул. Энергия, соответствующая  $E_a$ , называется **энергией активации**. С увеличением температуры увеличивается площадь, соответствующая количеству молекул, обладающих энергией больше энергии активации реакции, что и определяет увеличение скорости реакции. Данное утверждение справедливо для предположения, что энергия активации не зависит от температуры. В общем случае это не так, но это допущение корректно для ограничения интервала температур.

Физический смысл энергии активации легко понять из рис. 6, если по оси ординат отложить изменение энтальпии, а по оси абсцисс — направление хода реакции.

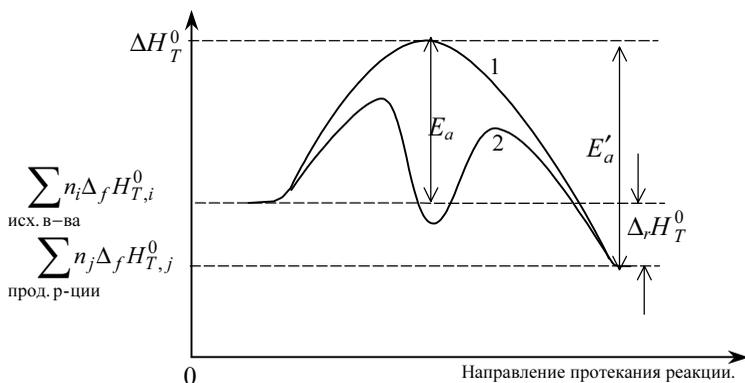


Рис. 6. Физический смысл понятия энергии активации.

В этом случае разность между суммой энергий исходных веществ и максимумом кривой 1 даст величину энергии активации прямой реакции, а разность между суммой энергий продуктов реакции и этим же максимумом — энергию активации обратной реакции. Ввиду того, что сумма энергий исходных веществ больше суммы энергий продуктов реакции, график, приведенный на рис.6, относится к экзотермической реакции. Из него следует, что для прямой экзотермической реакции энергия активации всегда меньше энергии активации обратной. Для эндотермической реакции характерно обратное их соотношение.

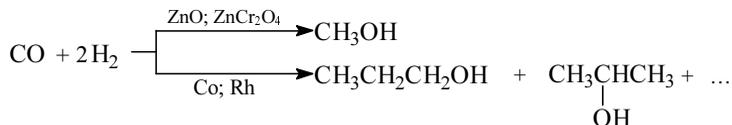
**IV. Катализатор.** Катализ представляет собой распространенное явление, которое состоит в том, что введение в систему малых количеств посторонних веществ, получивших название катализаторы, существенно образом изменяет скорость химической реакции. **Катализаторами** называют вещества, которые изменяют скорость химической реакции, но не входят в стехиометрическое уравнение реакции.

Катализаторы могут как увеличивать скорость реакции, так и уменьшать ее. В соответствии с этим различают положительный и отрицательный катализ. Как правило, термин «катализатор» применяют к тем веществам, которые увеличивают скорость химической реакции. Вещества, которые уменьшают скорость реакции, называют **ингибиторами**.

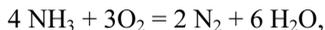
Катализаторы принимают самое непосредственное участие в процессе, но по окончании его могут быть выделены из реакционной смеси в исходном количестве. Для катализаторов характерна селективность, т.е. способность влиять на прохождение реакции в определенном направлении. Из одних и тех же исходных веществ

могут быть получены различные продукты в зависимости от используемого катализатора.

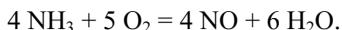
Например, оксид углерода (II) и водород в зависимости от применяемого катализатора, температуры реакции и соотношения реагентов могут давать различные продукты реакции: метанол, смесь различных спиртов (синтол), метан, смесь углеводов:



Взаимодействие аммиака с кислородом без катализатора протекает следующим образом:



а в присутствии катализатора (Pt) — в соответствии с уравнением:



Особое место занимают биокатализаторы — **ферменты**, представляющие собой белки. Ферменты оказывают влияние на скорости строго определенных реакций, т. е. обладают очень высокой селективностью. Ферменты ускоряют реакции в миллиарды и триллионы раз при комнатной температуре. При повышенной температуре они теряют свою активность, так как происходит денатурация белков.

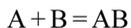
Различают два типа катализа: **гомогенный** катализ, когда реагирующие вещества находятся в одной фазе, и **гетерогенный** — реакции происходят на поверхности катализатора, т.е. катализатор и исходные вещества находятся в разных фазах.

Катализатор не влияет на состояние равновесия в системе, а лишь изменяет скорость, с которой достигается это состояние. Это следует из того, что равновесию отвечает минимум изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), и константа равновесия имеет одинаковое значение, как в присутствии катализатора, так и без него.

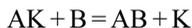
*Действие гомогенного катализатора* заключается в том, что он реагирует с одним из исходных веществ с образованием промежуточного соединения, которое, в свою очередь, вступает в химические реакции с другим исходным веществом, давая желаемый продукт реакции и «освобождая» катализатор. Таким образом, при гомогенном катализе процесс протекает в несколько стадий, но с

меньшими значениями энергии активации для каждой стадии, чем для прямого некаталитического процесса.

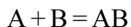
Пусть вещество А реагирует с веществом В, образуя соединение АВ:



Реакция протекает с незначительной скоростью. При добавлении катализатора К протекают следующие реакции:

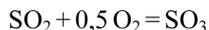


Сложив эти два уравнения, получим:

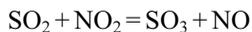


Концентрация катализатора мала и не меняется до окончания процесса.

Влияние катализатора на скорость реакции хорошо иллюстрирует кривая 2 на рис. 6. Она имеет два максимума, первый из которых соответствует энергии активации реакции образования промежуточного соединения, а второй — энергии активации реакции промежуточного соединения с другим исходным веществом с образованием нужного продукта реакции и катализатора. Примером реакции, протекающей с участием гомогенного катализатора, может служить реакция окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI):



с катализатором NO<sub>2</sub>:



Эти реакции лежат в основе нитрозного метода получения серной кислоты.

*Для объяснения механизма действия гетерогенного катализатора* рассмотрим свойства атомов или молекул на поверхности любого кристаллического вещества. На поверхности фазы свойства атомов отличаются от свойств атомов, находящихся внутри кристаллической решётки. Кристалл каждого вещества обладает присущей ему трехмерной периодичностью расположения молекул, атомов или ионов. Для простоты изложения рассмотрим двухмерную решетку, изображенную на рис. 7.

Из рисунка видно, что силы, которые действуют на атом «А», находящийся внутри фазы, со стороны других атомов, полностью

скомпенсированы. Другая картина наблюдается, если атом расположен на поверхности кристалла (атом «В»). В этом случае силы, действующие на атом, не скомпенсированы. В жидкостях это приводит к появлению поверхностного натяжения. В твердых телах поверхностные атомы стремятся компенсировать свою ненасыщенность взаимодействием с молекулами газов (или жидкостей), окружающих кристалл. Молекулы газа (или жидкости) адсорбируются на поверхности кристалла, что приводит к перераспределению электронной плотности в адсорбированных молекулах и ослаблению химической связи в них вплоть до полной диссоциации молекулы на атомы. Это значительно облегчает взаимодействие адсорбированных молекул (атомов) реагирующих веществ между собой. Естественно, что чем больше поверхность, тем эффективнее катализатор.

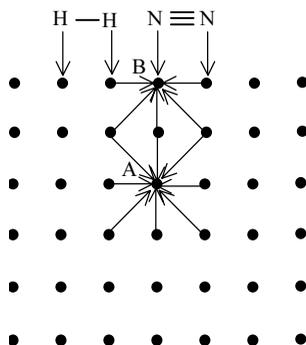


Рис. 7. Механизм действия гетерогенного катализатора.

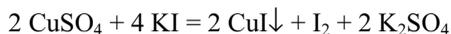
В качестве катализаторов широко используются металлы, такие как никель, платина, палладий, медь и др. Эти металлы используют в реакциях гидрирования и дегидрирования, платину применяют также в реакциях каталитического окисления, например, при окислении аммиака до оксида азота (II). Очень хорошими катализаторами являются кристаллические алюмосиликаты — цеолиты,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ . Эти вещества образуют кристаллогидратные соединения с водой, поэтому их используют как катализаторы в реакциях гидратации и дегидратации.

Часто в качестве факторов, влияющих на скорость гетерогенных химических реакций, указываются поверхность реагирующих веществ и давление.

В гетерогенных реакциях взаимодействие веществ происходит на поверхности раздела фаз, и чем больше площадь этой поверхности,

§ 2.3. Экспериментальные методы определения констант скорости химической реакции.

тем выше скорость реакции. Это положение хорошо иллюстрирует реакция взаимодействия твердых сульфата меди и иодида калия:



О протекании этой реакции можно судить по появлению коричневой окраски, обусловленной образованием иода. Если смешать эти вещества в ступке без растирания, появляется слабая коричневая окраска. По мере растирания смеси окраска становится более интенсивной. При добавлении к смеси нескольких капель воды смесь мгновенно буреет. Наблюдаемые явления легко объяснить: растирание увеличивает поверхность соприкосновения, следовательно, скорость реакции возрастает. При добавлении воды компоненты смеси частично растворяются, что приводит к практически мгновенному протеканию реакции. Отсюда видно, что в гетерогенных реакциях увеличение поверхности соприкосновения соответствует увеличению концентрации реагирующих веществ.

На скорость реакций с участием газообразных веществ влияет изменение давления. Уменьшение или увеличение давления приводит к соответствующим изменениям объема, а поскольку количества веществ при этом не изменяются, будут изменяться концентрации реагирующих веществ.

Таким образом, выделять поверхность реагирующих веществ и давление в отдельные факторы, влияющие на скорость химических реакций, вряд ли целесообразно, так как их изменение в соответствующих реакциях равносильно изменению концентраций в гомогенной реакции.

**§ 2.3. Экспериментальные методы определения констант скорости химической реакции.**

**Реакции первого порядка.** Примером такой реакции является радиоактивный распад атомов. Для реакций первого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC \quad [70]$$

Роль концентрации при радиоактивном распаде играет количество радиоактивных атомов  $N$ . Заменив в уравнении [70] концентрацию на количество атомов и перенеся члены уравнения, включающие  $N$ , влево, время – вправо (эта операция называется разделением переменных), получим:

$$\frac{dN}{N} = -k \cdot dt \quad [71]$$

Интегрируя уравнение [71] по времени от 0 до  $t$  и по числу атомов от  $N_0$  до  $N_t$ , получим:

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_0^t -k dt$$

$$\ln N_t - \ln N_0 = -k \cdot t$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot t \quad [72]$$

Потенцируя это уравнение, получим закон радиоактивного распада:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-kt} \quad [73]$$

В уравнении радиоактивного распада принято константу  $k$  обозначать буквой  $\lambda$ . Важной характеристикой радиоактивного изотопа является величина, называемая **период полураспада**  $T_{1/2}$ . Периодом полураспада называется промежуток времени, за который распадается половина атомов. Пусть исходное количество атомов равно  $N_0$ , тогда через промежуток времени  $T_{1/2}$ ,  $N_t = \frac{1}{2} N_0$ . Подставив эти данные в уравнение [72], получим:

$$\ln \frac{1/2 N_0}{N_0} = -\lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = \lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \text{ или } \lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} \quad [74]$$

Уравнение [72], записанное через разность логарифмов, представляет уравнение прямой в координатах  $\ln N$  — время. В общем случае для реакции первого порядка выполняется аналогичная зависимость  $\ln C - t$ . Построив соответствующий график (рис.8), найдем значение константы скорости для реакции первого порядка, как тангенс угла наклона прямой.

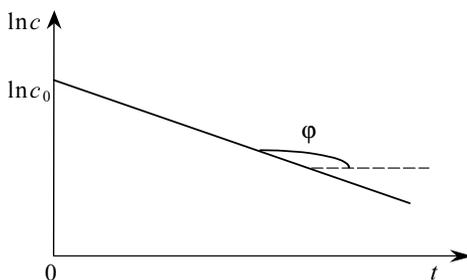
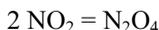


Рис. 8. Определение константы скорости реакции первого порядка.

§ 2.3. Экспериментальные методы определения констант скорости химической реакции.

На рис. 10 приведена экспоненциальная зависимость изменения концентрации реагента от времени. Эта зависимость описывается уравнением [73].

**Реакции второго порядка.** Реакция димеризации оксида азота (IV)



является реакцией второго порядка. Кинетическое уравнение этой реакции имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad [75]$$

Проведя разделение переменных и проинтегрировав обе части уравнения в тех же пределах, что и уравнение [71], получим

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} = -kt \quad [76]$$

Если ввести следующие обозначения:  $y = \frac{1}{C_t}$ ;  $x = t$ ;  $A = k$ ;  $B = \frac{1}{C_0}$ , то уравнение [76] представляет собой уравнение прямой  $y = A \cdot x + B$ .

Отложив по оси ординат  $\frac{1}{C}$ , а по оси абсцисс время, и построив экспериментальную прямую, аналогичную прямой, приведенной на рис. 8, найдем значение константы скорости для реакции II-го порядка, как тангенс угла ее наклона. Наклон построенной прямой будет противоположен наклону прямой на рис. 8, так как при уменьшении концентрации со временем обратная ей величина возрастает.

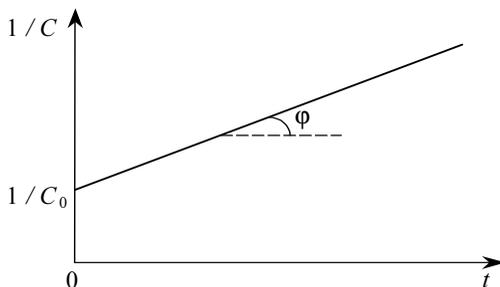


Рис. 9. Определение константы скорости реакции II-го порядка

Рассматривать реакции III-го порядка не будем. Те, кого это заинтересует, могут получить соответствующие соотношения, используя приведенный выше подход.

Из рис. 10, на котором приведены зависимости изменения концентрации от времени протекания реакции для различных порядков, видно, что наиболее резко концентрация вещества меняется со временем в реакции первого порядка, более медленно в реакции II-го порядка и т.д. Здесь принимается, что значения констант скорости для всех порядков численно равны.

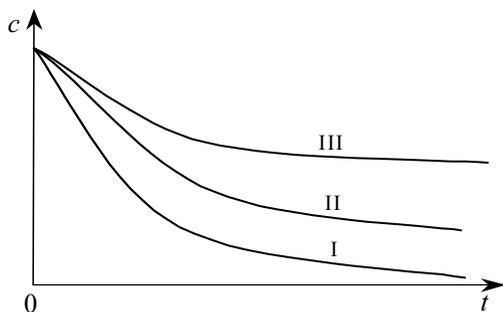


Рис. 10. Изменение концентрации реагента в реакциях I-го – III-го порядков в зависимости от времени протекания реакции.

**Размерность константы скорости.** В зависимости от порядка реакции меняется и размерность константы скорости. Для реакции I-го порядка, подставив размерность скорости и концентрации в уравнение [69], получим:

$$\left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{т}} \right] = [k] \cdot \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right],$$

отсюда

$$[k] = \frac{1}{\text{т}}.$$

По аналогии, используя уравнение [75], имеем:

$$\left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right] = [k] \cdot \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]^2,$$

откуда получаем:

$$[k] = \left[ \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{т}} \right]$$

Методом математической индукции можно вывести размерность  $k$  для реакции  $n$ -го порядка, которая будет равна:

$$[k_n] = \text{моль}^{1-n} \cdot \text{л}^{n-1} \cdot \text{т}^{-1} \quad [77]$$

§ 2.3. Экспериментальные методы определения констант скорости химической реакции.

---

Отсюда следует вывод, что если в задаче указана размерность константы скорости, то автоматически задан порядок реакции, и наоборот.

В заключение следует указать, что разобранные закономерности справедливы для закрытых систем, в которых невозможен обмен веществом с окружающей средой и реакции протекают при постоянном объеме.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

ГЛАВА 1	ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	3
§ 1.1.	Основные определения.....	3
§ 1.2.	Нулевой закон (начало) термодинамики.....	6
§ 1.3.	Первый закон (начало) термодинамики.....	6
§ 1.3.2.	Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения.....	9
§ 1.3.3.	Стандартная энтальпия сгорания.....	10
§ 1.3.4.	Стандартная энергия (энтальпия) химической связи.....	10
§ 1.3.5.	Стандартная энтальпия сублимации, испарения и плавления.....	11
§ 1.3.6.	Сродство к электрону, потенциал ионизации, электроотрицательность.....	11
§ 1.3.7.	Закон Гесса.....	13
§ 1.3.8.	Цикл Борна-Габера.....	14
§ 1.3.9.	Закон Кирхгофа.....	16
§ 1.4.	Второй закон (начало) термодинамики.....	17
§ 1.4.1.	Определение энтропии с позиций классической термодинамики.....	18
§ 1.4.3.	Статистическая интерпретация понятия энтропии.....	19
§ 1.4.4.	Свободная энергия Гиббса.....	21
§ 1.4.5.	Химический потенциал.....	22
§ 1.4.6.	Химическое равновесие.....	23
§ 1.4.7.	Направление протекания реакций.....	31
ГЛАВА 2	ОСНОВЫ КИНЕТИКИ.....	35
§ 2.1.	Скорость химической реакции.....	35
§ 2.2.	Факторы, влияющие на скорость химической реакции.....	37
§ 2.3.	Экспериментальные методы определения констант скорости химической реакции.....	47

*КОРЕНЕВ Юрий Михайлович, профессор ФНМ МГУ*  
*ОВЧАРЕНКО Валерий Павлович, ст. преп. химического ф-та*  
*МГУ*

# Общая и неорганическая химия

## Часть III

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Технический редактор *Морозова Н.И.*

Оформление и верстка  
*И.Н. Коровин, Н.А. Лебедева, Т.А. Клименко*

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97

Подписано в печать 12.02.2002. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офс. № 1.  
Офсетная печать. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 3,1. Тираж 300 экз.

Школа имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного центра

Московского Государственного университета им. М. В. Ломоносова  
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11

тел. 449-33-64  
e-mail: adm@aesc.msu.ru

Ордена “Знак Почета” Издательство Московского университета  
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7

Р  
И  
М  
И  
Я  
Х  
И  
М  
И  
Я

Ю.М.Корнев

**ОБЩАЯ  
И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ**

Часть IV

Физико-химические свойства растворов



Школа имени А.Н.Колмогорова  
Издательство Московского Университета  
2004

Ю. М. Корнев

# **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Часть IV

**Физико-химические свойства растворов**

Школа имени А.Н.Колмогорова  
Издательство Московского университета  
2004

УДК 546  
ББК 24-1  
К 66

Рецензент: проф. Коробов М.В.

**Коренев Ю.М.**

К 66    Общая и неорганическая химия. Часть IV. Физико-химические свойства растворов. — М.: Издательство Московского Университета, 2004. — 48 с.  
ISBN 5-211-05384-X

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, читаемого учащимся химико-биологического отделения школы имени А.Н.Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ. Пособие знакомит учащихся с основными физико-химическими свойствами растворов.

УДК 546  
ББК 24-1

ISBN 5-211-05384-X

© Ю.М.Коренев, 2004 г.  
© Т.А.Клименко — верстка  
и оформление, 2004 г.

## Физико-химические свойства растворов

В жизни редко встречаются абсолютно чистые вещества. Чаще всего вещества присутствуют в смеси с другими веществами, и для получения их в чистом виде приходится затрачивать массу усилий.

Не следует путать понятия «смесь» и «соединение». *Смесь* — это гетерогенная (неоднородная) система, в которой частицы нескольких веществ произвольно распределяются между собой. Если вещества, образующие смесь, не реагируют друг с другом, такая смесь носит название *механической смеси*. В первую очередь это относится к смеси твердых веществ. Но в природе могут существовать и другие виды механических смесей: *суспензия* — взвесь твердого вещества в жидкости, *эмульсия* — смесь двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, *дым* — взвесь твердых частиц в газе, *аэрозоль* — взвесь капель жидкости в газе. Это неустойчивые системы, легко поддающиеся разделению на составляющие компоненты различными физическими методами. Состав смеси может изменяться в широких пределах.

*Химические соединения*, наоборот, характеризуются постоянным соотношением образующих их веществ, т. е. постоянным составом, и носят название *дальтонида*. Разделить соединение на простые вещества можно, лишь применив химические методы\*.

Особое место занимают однородные (гомогенные) смеси на молекулярном уровне, называемые *растворами*. Состав растворов меняется в широких пределах. Чаще всего этот термин относят к жидким системам, но могут встречаться и другие виды растворов, например, газовые (воздух — смесь кислорода и азота на молекулярном уровне). Газы также могут растворяться как в жидкостях, так и в твердых телах. Две жидкости могут смешиваться друг с другом. Раствор могут образовать и твердые вещества (чугун — раствор углерода в железе). Такие растворы называются твердыми.

Составляющими частями раствора являются растворитель и растворенное вещество. *Растворителем* обычно называют вещество, содержание которого в смеси выше, чем содержание других составляющих. Однако, если один из компонентов раствора вода, принято считать растворителем именно ее. Например, говорят: 98% раствор серной кислоты в воде, хотя воды в этом растворе всего 2%.

---

\*Состав **некоторых** химических соединений может меняться в определенном интервале. Такие соединения называются *бертоллидами* или *соединениями переменного состава*.

Рассмотрим **процессы, сопровождающие образование растворов**. При смешении двух жидкостей в результате диффузии молекул одной жидкости среди молекул другой жидкости происходит равномерное перемешивание, и получается смесь, во всех точках которой состав и свойства одинаковы.

При растворении твердого вещества в жидкости, прежде всего, под действием молекул растворителя, которые при данной температуре имеют определенную кинетическую энергию, происходит разрушение кристаллической решетки. Ее разрушение может происходить и за счет электростатических сил, если растворитель полярен, а растворяющееся вещество — ионное. Процесс механического разрушения кристаллической решетки является физическим, и протекает он с затратами энергии.

Этим не исчерпываются процессы, сопровождающие растворение твердого вещества в растворителе. Молекулы или ионы растворенного вещества взаимодействуют с молекулами растворителя, образуя сложные по составу частицы, которые называются сольватами. Этот процесс называется *сольватацией*. Частным случаем ее является *гидратация*, когда растворитель — вода. При сольватации между молекулами растворенного вещества и растворителя образуются химические связи, имеющие различную природу. Примером может служить растворение в воде безводного сульфата меди. Белая безводная соль образует раствор голубого цвета, изменение цвета является признаком химической реакции. При упаривании этого раствора из него будет выпадать соединение, содержащее пять химически связанных молекул воды на одну формульную единицу сульфата меди. Такое соединение называется *кристаллогидратом*. Процесс образования химических связей сопровождается выделением энергии.

Таким образом, **процесс растворения является физико-химическим процессом**. Суммарный тепловой эффект растворения зависит от соотношения теплот, сопровождающих физический и химический процессы. Эти теплоты имеют противоположные знаки. В случае преобладания физического процесса (прочная кристаллическая решетка и слабая сольватация) вещество будет растворяться с поглощением тепла, По принципу Ле Шателье, растворимость такого соединения возрастает с увеличением температуры. Так ведет себя при растворении, например, нитрат аммония.

Если преобладает химический процесс (кристаллическая решетка непрочная, например, молекулярная, а сольватация значительная), вещество растворяется с выделением тепла. Его растворимость уменьшается с ростом температуры. Примером может

**Юрий Михайлович КОРЕНЕВ**

профессор факультета наук о материалах  
МГУ им. М. В. Ломоносова

**Общая и неорганическая химия**

Часть IV.

Физико-химические свойства растворов

Технический редактор *Н. И. Морозова*

Оформление и верстка *Т. А. Клименко*

Подписано в печать 04.02.04. Тираж 300 экз.  
Ордена «Знак почета» Издательство Московского Университета  
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7

Школа им. А. Н. Колмогорова  
Специализированный учебно-научный центр  
Московского Государственного университета  
им. М. В. Ломоносова  
121357 Москва, ул. Кременчугская, 11  
тел. (095) 449-33-64

## Оглавление

<b>Физико-химические свойства растворов</b> .....	3
1.1. Способы выражения концентраций .....	6
1.2. Факторы, влияющие на растворимость веществ .....	6
1.3. Перекристаллизация .....	7
1.4. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем .....	9
1.5. Коллигативные свойства растворов .....	16
1.6. Физико-химические основы процесса разделения двух жидкостей перегонкой .....	23
<b>Электролитическая диссоциация</b> .....	26
2.1. Явление электролитической диссоциации .....	26
2.1.1. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации .....	28
2.1.2. Коллигативные свойства растворов электролитов .....	29
2.1.3. Основы теории растворов сильных электролитов .....	31
2.2. Произведение растворимости .....	32
2.3. Ионное произведение воды .....	36
2.4. Гидролиз солей .....	38
2.4.1. Факторы, влияющие на константу и степень гидролиза. ....	46

служить процесс смешения концентрированной серной кислоты с водой.

Не исключается и случай, когда тепловые затраты, связанные с разрушением кристаллической решетки и сольватацией, примерно одинаковы. Тогда тепловой эффект растворения практически близок к нулю, и температура не будет заметно влиять на процесс растворения такого соединения. Так, растворимость хлорида натрия практически не зависит от температуры.

По содержанию растворенного вещества растворы разделяют на насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные.

*Насыщенным* раствором называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с твердым растворимым веществом. Под динамическим равновесием понимают то, что уравниваются скорости двух процессов: перехода растворимого вещества в раствор и выпадения его из раствора. Иными словами, насыщенный раствор характеризуется строго определенным содержанием растворенного вещества в фиксированном количестве растворителя при данной температуре.

Если содержание растворенного вещества в растворе меньше, чем в насыщенном растворе, то такой раствор называется *ненасыщенным*.

Если же содержание растворенного вещества в растворе больше, чем в насыщенном растворе, то раствор называется *пересыщенным*. Такой раствор находится в метастабильном (неустойчивом) равновесии. О его неустойчивости говорит то, что при любом физическом воздействии на него, например, встряхивании или образовании в растворе центра кристаллизации путем внесения кристалла, избыток растворенного вещества мгновенно выпадает в осадок: происходит кристаллизация вещества из пересыщенного раствора.

В зависимости от содержания растворенного вещества растворы также разделяются на *концентрированные* и *разбавленные*. Эти понятия не надо путать с понятиями насыщенных и ненасыщенных растворов. Раствор может быть насыщенным, но в то же время и разбавленным. Примером этого могут служить растворы всех труднорастворимых солей. Например, раствор сульфата бария, полученный сливанием растворов хлорида бария и сульфата натрия. И наоборот, концентрированный раствор необязательно будет насыщенным. Примером такого раствора является 90%-ный раствор серной кислоты.

Относительное содержание составляющих веществ в растворе называется *концентрацией*. Это важнейшая характеристика раствора.

## 1.1. Способы выражения концентраций

Существует несколько способов выражения концентраций веществ в растворе. Наиболее распространенные из них:

1. *Растворимость*. Растворимость **обычно** определяется массой растворенного вещества в ста граммах растворителя.

2. *Массовая доля*. Массовая доля — это количество граммов растворенного вещества, содержащееся в ста граммах раствора. Раньше такой способ выражения концентрации назывался процентной концентрацией.

3. *Молярная концентрация*. Молярная концентрация выражается количеством молей растворенного вещества в одном литре раствора.

4. *Моляльная концентрация*. Моляльная концентрация соответствует количеству молей растворенного вещества, приходящемуся на тысячу граммов растворителя.

5. *Мольная доля*. Мольная доля любого содержащегося в растворе вещества равна отношению числа молей этого вещества к сумме количеств молей всех веществ, образующих данный раствор. Если умножить это отношение на сто, то получим концентрацию, выраженную в мольных процентах. Сумма мольных долей всех веществ, образующих раствор, равна **единице**.

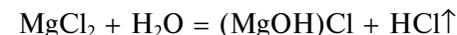
6. *Нормальная концентрация*. Под нормальной концентрацией понимают количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в одном литре раствора.

## 1.2. Факторы, влияющие на растворимость веществ

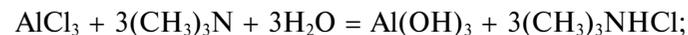
1. **Природа веществ, образующих раствор**. Этот фактор хорошо иллюстрирует старое правило: подобное растворяется в подобном. Под подобием подразумевают природу химической связи в веществах, образующих раствор. Действительно, две неполярные жидкости будут смешиваться друг с другом неограниченно, а неполярная и полярная жидкости будут практически нерастворимы друг в друге. Ионные соединения, как правило, хорошо растворяются в сильно полярных растворителях.

2. **Температура**. Выше указывалось, как на зависимость растворимости от температуры влияет тепловой эффект растворения данного вещества в данном растворителе. Эта зависимость рассматривалась на примере процесса растворения твердых веществ. Для растворов двух жидкостей или твердых веществ друг в друге наблюдается более сложная зависимость. При одной температуре две жидкости могут неограниченно растворяться друг в друге. С повышением температуры в растворе может появиться два

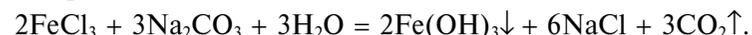
рых образуется хлороводород (к примеру,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). По принципу Ле Шателье избыточное давление газообразного  $\text{HCl}$  предотвращает разложение хлорида магния по реакции:



Для усиления гидролиза можно использовать не только неорганические щелочи, но и органические основания:



2. Добавление другой соли, приводящее к взаимному усилению гидролиза обеих солей:



В случаях 1 и 2 к сдвигу гидролиза приводит реакция нейтрализации, так как происходит связывание ионов водорода и гидроксидов в растворе ионами  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , добавляемыми в раствор или образующимися в результате гидролиза смешиваемых солей, как в последнем примере.

3. Повышение или понижение температуры раствора. Гидролиз, в противоположность нейтрализации — эндотермическая реакция, следовательно, степень гидролиза будет увеличиваться с повышением температуры.

4. Изменение концентрации соли. Чем больше концентрация соли, тем ниже степень гидролиза (см. уравнение [38]). При разбавлении раствора гидролиз усиливается.

### 2.4.1. Факторы, влияющие на константу и степень гидролиза.

Константа гидролиза, как и любая константа, характеризующая равновесный процесс, в первую очередь зависит от **природы растворенной соли**. Примеры, иллюстрирующие это утверждение, были приведены выше. Заметим лишь, что чем меньше константы диссоциации кислоты или основания, в результате диссоциации которых образуются катионы и анионы, входящие в состав соли, тем больше константа гидролиза, и, следовательно, гидролиз протекает более глубоко.

Аналогичная зависимость от природы соли наблюдается и у степени гидролиза.

Вторым фактором, влияющим как на константу, так и на степень гидролиза, является **температура**. С увеличением температуры гидролиз усиливается, так как этот процесс эндотермический. Это приводит к тому, что не все соли могут быть выделены из раствора в неизменном виде при упаривании. Они могут кристаллизоваться при этом в виде кристаллогидратов или полностью разлагаться. Многие соли не могут быть получены в безводном виде при обезвоживании кристаллогидратов нагреванием. Нагревание их может привести к разложению солей с образованием оксосоей или оксидов. Такой процесс называется *термогидролизом* или *пирогидролизом*.

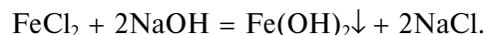
**Концентрация соли** в растворе изменяет лишь степень гидролиза и не влияет на его константу. Чем выше концентрация соли в растворе, тем меньше степень гидролиза, и наоборот. Это следует из уравнения [42].

Важным вопросом в химии растворов является вопрос об усилении или подавлении гидролиза. **Усилить или подавить гидролиз** можно несколькими способами:

1. Прибавление к раствору кислоты или щелочи усиливает гидролиз в случаях:



или



Подавить же гидролиз в приведенных примерах можно добавлением в первом случае щелочи, а во втором — кислоты. Для подавления пирогидролиза необходимо в реакционном сосуде создать газовую атмосферу, содержащую вещество, являющееся продуктом реакции гидролиза. Например, для получения безводного хлорида магния нагревание его кристаллогидрата необходимо проводить в атмосфере газообразного хлороводорода или смешивать нагреваемую соль с веществами, при разложении кото-

несмешивающихся слоя, т. е. будет происходить расслаивание раствора на два насыщенных раствора одной жидкости в другой. С дальнейшим повышением температуры может опять произойти гомогенизация раствора, т. е. граница между слоями исчезает.

Для твердых растворов, компоненты которых ограниченно растворимы друг в друге, растворимость чаще всего с повышением температуры растет, а выше определенной температуры начинает уменьшаться.

Растворимость большинства газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением температуры кинетическая энергия молекул газа увеличивается, и, как следствие этого, увеличиваются скорость их движения и длина свободного пробега. Молекулы растворенного газа легче покидают раствор, и концентрация их снижается. Однако, растворимость инертных газов в ароматических растворителях возрастает с повышением температуры.

3. **Давление**. По принципу Ле Шателье давление смещает равновесие в сторону уменьшения объема системы. При растворении твердых веществ в жидкости объем меняется мало. Поэтому давление не будет существенным образом влиять на растворимость солей (здесь речь идет о небольших давлениях, но если рассматривать растворимость при давлениях в несколько тысяч атмосфер, то тогда картина может значительно измениться). Аналогичное влияние давления будет наблюдаться и для смеси двух жидкостей.

Растворимость газов сильно зависит от давления, так как в этом случае происходит значительное изменение объема системы. С увеличением давления растворимость газов увеличивается. Для смеси газов растворимость каждого из них определяется *законом Генри*:

**Растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.**

### 1.3. Перекристаллизация

Наиболее простым и эффективным способом очистки твердых неорганических и органических веществ является **перекристаллизация**. Этот метод основан на различии растворимости солей при разных температурах. Суть метода перекристаллизации заключается в получении насыщенного раствора основного вещества при одной температуре и пересыщенного при другой. Так как в очищаемой соли примесь содержится в незначительном количестве, она при этих же температурах образует ненасыщенные растворы. Поэтому при изменении температуры из образовавшие-

гося пересыщенного раствора кристаллизуется очищаемый компонент, а примесь должна оставаться в маточном растворе.

Существует несколько способов перекристаллизации. Чаще всего применяются два: с упариванием растворителя и без этой процедуры. Выбор одного из них в первую очередь зависит от температурной зависимости концентрации насыщенного раствора очищаемой соли. Если растворимость сильно (в несколько раз) меняется с изменением температуры, то растворитель не упаривают. Если же растворимость меняется незначительно, то примерно половину растворителя удаляют упариванием. Это связано со стремлением к максимальному выходу чистого препарата. При уменьшении растворимости от 40% до 5% очистка происходит значительно полнее, чем при уменьшении от 85% до 75%.

Выбор температуры приготовления насыщенного раствора очищаемого препарата определяется тепловым эффектом его растворения. Если растворение соли сопровождается поглощением тепла, насыщение раствора проводят при высокой температуре, а кристаллизацию — при низкой. Если, наоборот, вещество растворяется с выделением тепла, то насыщенный раствор получают при низких температурах, а чистый препарат выпадает при высоких температурах. Между этими двумя операциями нерастворимые примеси отделяются фильтрованием.

Количественно результаты перекристаллизации определяется *коэффициентом очистки*, который определяется как отношение содержания примеси в неочищенном продукте к содержанию примеси в препарате после очистки.

Казалось бы, для получения полностью очищенной соли достаточно одной перекристаллизации, так как раствор ненасыщен относительно примеси, и она должна полностью оставаться в маточном растворе. В действительности это не так. Выпадению осадка сопутствуют ряд процессов, снижающих эффективность очистки.

В первую очередь, это *адсорбция* маточного раствора на мелких кристаллах, удельная поверхность которых достаточно велика. Адсорбцию можно уменьшить за счет замедления кристаллизации осадка, при этом получают более крупные кристаллы. Но здесь возможен другой путь загрязнения — механический захват кристаллом примеси в виде маточного раствора. При выпадении крупных кристаллов в них образуются полости, куда и попадает маточный раствор. Полости зарастают при дальнейшем росте кристалла. Захват кристаллом маточного раствора называется *окклюзией*.

Третьим путем, приводящим к загрязнению продукта, является *соосаждение* примесей, изоморфных с очищаемым соединени-

Таким образом, для нахождения константы, степени гидролиза и pH среды достаточно иметь табличные значения констант диссоциации и заданную концентрацию растворенной соли.

**Случай четвертый. Соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты.** К солям этого типа относятся: карбонаты, ацетаты, сульфиды и фосфаты аммония, цинка, алюминия, железа, бериллия и т. п.

pH растворов этих солей будет зависеть от соотношения констант диссоциации основания и кислоты, образующих эти соли.

Если константа диссоциации основания больше константы диссоциации кислоты или кислотного остатка многоосновной кислоты, то среда будет щелочной. Если соотношение констант обратное, то — кислой. В случае соизмеримых констант среда раствора будет близка к нейтральной.

Примерами могут служить растворы сульфида аммония (среда щелочная), двухзамещенного фосфата аммония (среда щелочная) и ацетата аммония (среда близка к нейтральной).

Если же обе эти константы слишком малы (а в особенности, если кислота и основание мало растворимы), то соль этих кислоты и основания существовать в растворе не может. Ее можно получить только «сухим» путем. При растворении такой соли в воде будет происходить ее полное разложение с образованием соответствующих кислоты и основания.

Наиболее ярким примером является сульфид алюминия. Его получают нагреванием при достаточно высоких температурах эквимолярной смеси простых веществ (алюминия и серы) без доступа воздуха. При растворении в воде протекает реакция:



При этом сероводород и гидроксид алюминия, как плохо растворимые вещества, выделяются из сферы реакции и смещают равновесие гидролиза вправо до конца.

При попытке получить эти соли, плохо растворимые в воде, сливанием растворов, содержащих входящие в состав соли катион и анион, нужно учитывать соотношение произведений растворимости соли и основания. Если произведение растворимости соли меньше произведения растворимости основания катиона, которой образует соль, то гидролиз проходить не будет и в осадок выпадет соль. Примером может служить осаждение из растворов многих сульфидов. Если соотношение обратное, из раствора будет осаждаться гидроксид, а не сульфид.

$$K'_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K_w}{K_2^b} = \frac{10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-9}} = 6,67 \cdot 10^{-6},$$

показывает, что она значительно больше константы диссоциации  $\text{ZnOH}^+$  ( $K_2^b = 1,5 \cdot 10^{-9}$ ). Следовательно, процесс гидролиза пойдет, и за счет связывания гидроксид-ионов в растворе установится кислая реакция.

Дальнейшее протекание гидролиза не осуществляется, так как в растворе накапливаются значительные количества ионов водорода, которые и подавляют гидролиз.

На примере гидролиза хлорида цинка разберем, как можно рассчитать pH растворов гидролизующихся солей. Для этого необходимо показать связь между константой и степенью гидролиза. Вывод формулы, связывающей эти величины, аналогичен выводу закона разведения Оствальда, приведенному в разделе 2.1.1. Просто в уравнении [23] нужно заменить константу и степень диссоциации на константу и степень гидролиза. Получим следующее выражение:

$$K_{\text{гидр.}} = \alpha_{\text{гидр.}}^2 \cdot C, \quad [41]$$

где  $C$  — концентрация растворенной соли (моль/л).

Отсюда степень гидролиза будет равна:

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C}}. \quad [42]$$

Исходя из определения степени гидролиза (см. уравнение [39]) и уравнения гидролиза хлорида цинка, написанного выше, получим, что  $[\text{ZnOH}^+] = [\text{H}^+] = \alpha_{\text{гидр.}} \cdot C_{\text{соли}}$ . После умножения левой и правой частей выражения [42] на концентрацию соли в растворе получим, что концентрация ионов водорода в растворе равна:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C}, \quad \text{à pH} = 0,5 \lg(K_{\text{гидр.}} \cdot C) \quad [43]$$

Рассчитаем pH 0,1M раствора хлорида цинка. Константа гидролиза этой соли была рассчитана выше и составила  $6,67 \cdot 10^{-6}$ . Подставив в уравнение [43] соответствующие величины, получим:

$$\text{pH} = -0,5 \lg(6,67 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1) = 4,59.$$

В случае, когда требуется рассчитать pH среды соли, дающей при гидролизе щелочную среду, формула расчета примет вид:

$$\text{pH} = 14 + 0,5 \lg(K_{\text{гидр.}} \cdot C). \quad [44]$$

ем. Явление *изоморфизма* наблюдается у соединений, имеющих сходный состав и кристаллическую решетку за счет того, что их ионы отличаются по размерам не более, чем на 10–15%, и имеют одинаковый заряд. Состав изоморфных соединений выражается сходными формулами. Примером таких соединений могут служить алюмокалиевые и хромоаммонийные квасцы:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Разделение таких веществ может быть достигнуто многократным повторением процесса перекристаллизации. Такая перекристаллизация называется *дробной*. Количество проведенных перекристаллизаций определяется так называемым *коэффициентом распределения*, показывающим, в каком отношении примесь распределяется между раствором и осадком. Чаще всего это отношение мольных долей примеси в растворе и осадке.

#### 1.4. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем

**Фазовая диаграмма** — это график, изображающий области существования фаз в координатах, например, P (давление)—T (температура). Закономерности построения фазовых диаграмм подчиняются правилу фаз. При этом используются следующие понятия: система, составляющее вещество, независимый компонент, фаза и степень свободы.

Определение понятия системы было введено в главе «Основы термодинамики». Там же была дана классификация систем по возможности обмена их веществом и энергией с окружающей средой. Рассмотренные ниже закономерности относятся к закрытым системам.

**Фаза.** *Фазой* называется гомогенная часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела и имеющая во всех точках одинаковые химические и физические свойства. Эти свойства описываются одним уравнением зависимости от параметров состояния.

С изменением какого-либо параметра системы свойства ее внутри фазы меняются плавно, а на ее границе скачком.

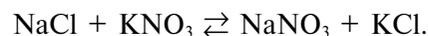
Рассмотрим пример подсчета числа фаз. При нагревании смеси хлоридов натрия и калия выше их температур плавления образуется расплав, при этом в равновесии с расплавом находится насыщенный пар. В этом случае система состоит из двух фаз: расплава и пара. При охлаждении расплава в зависимости от его состава происходит кристаллизация одной из солей. Число фаз возрастает до трех: твердая соль, насыщенный ее расплав и пар. При достижении определенной температуры из расплава начина-

ет кристаллизоваться вторая соль. Число фаз становится равным четырем. Такое равновесие может осуществляться в системе только при строго заданных значениях давления и температуры.

**Независимый компонент.** Систему образуют несколько веществ. Каждое вещество, которое может быть выделено из системы, называется *составляющим веществом* или *компонентом*. Содержание этих веществ в системе отражается концентрацией. Составляющие вещества, концентрации которых в рассматриваемой системе могут быть изменены произвольно, называются *независимыми составляющими веществами* или *независимыми компонентами*. Иными словами, независимые компоненты — это индивидуальные вещества, которые, будучи взятыми в минимальном числе, достаточны для построения всей системы.

Так, для образования системы, состоящей из раствора соли в воде, достаточно двух составляющих веществ: соли и воды. Произвольно можно менять количества этих двух веществ, поэтому система будет двухкомпонентной.

Иначе будет обстоять дело при растворении в воде не одной, а двух солей, например, хлорида натрия и нитрата калия. В растворе между этими веществами возможна обменная реакция:



В этом случае в системе присутствуют пять составляющих веществ: вода, хлориды натрия и калия, нитраты натрия и калия. Число же независимых компонентов будет равно четырем, так как растворение в воде любой комбинации из трех перечисленных солей приводит к образованию в растворе некоторого количества четвертой соли.

Таким образом, **число независимых компонентов в системе равно числу составляющих веществ минус число уравнений реакций, связывающих эти вещества в момент равновесия.**

**Степень свободы.** Состояние системы определяется параметрами. Параметры состояния определяют совокупность физических и химических свойств системы. Они делятся на зависимые и независимые.

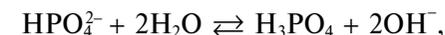
Под числом степеней свободы понимают число независимых параметров системы, которые можно изменять произвольно в некотором интервале, не меняя числа и вида фаз.

В большинстве случаев, но не всегда, в качестве независимых переменных выбирают те переменные, которые наиболее доступны точному измерению. Таковыми являются температура, давление и концентрации компонентов.

Рассмотрим пример. Пусть система состоит из какого-нибудь вещества и насыщенного пара над ним. В этом случае, выбрав

количества ионов водорода, и среда в растворе этой соли будет слабо щелочной ( $\text{pH} = 8 - 9$ ).

Рассмотрение дальнейшего протекания процесса гидролиза с образованием недиссоциированных молекул фосфорной кислоты:

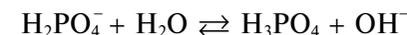


показывает, что этот процесс не идет, так как константа гидролиза для этого процесса, равная

$$K'_{\text{гидр.}} = \frac{K_w^2}{K_1^a \cdot K_2^a} = \frac{10^{-28}}{7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}} = 2,23 \cdot 10^{-15},$$

значительно меньше первой константы диссоциации фосфорной кислоты ( $K_1^a = 7,08 \cdot 10^{-3}$ ).

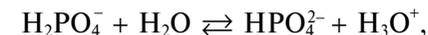
Растворение однозамещенного фосфата в воде приводит к кислой реакции раствора, что также вытекает из сравнения соответствующих констант. Константа гидролиза этой соли:



равняется:

$$K'_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_1^a} = \frac{10^{-14}}{7,08 \cdot 10^{-3}} = 1,41 \cdot 10^{-10}.$$

Вторая константа диссоциации фосфорной кислоты на два порядка превышает константу гидролиза соли. Следовательно, предпочтительным будет процесс диссоциации кислого аниона:

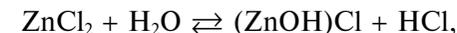


чем и объясняется кислая среда раствора этой соли ( $\text{pH} = 4 - 5$ ).

**Случай третий. Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты.** В качестве примера таких солей можно привести хлориды, сульфаты и нитраты аммония, алюминия, бериллия, цинка, железа и других катионов, образующих сложные основания

Гидролиз таких солей рассмотрим на примере хлорида цинка. В растворе этой соли присутствуют ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и в небольших количествах  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Связываться в растворе могут только ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ , так как они образуют плохо диссоциируемый ион  $\text{ZnOH}^+$ , константа диссоциации которого равна  $1,5 \cdot 10^{-9}$ .

Гидролиз этой соли описывается в молекулярной форме уравнением:



а в ионной:



Расчет константы гидролиза, равной:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Чтобы выразить константу гидролиза по второй ступени через другие постоянные, необходимо числитель и знаменатель умножить на произведение  $[\text{H}^+]^2[\text{HPO}_4^{2-}]$ .

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-][\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Тогда в числителе получим ионное произведение воды в квадрате, а в знаменателе произведение констант диссоциации фосфорной кислоты по второй и третьей ступеням:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{K_w^2}{K_3^a \cdot K_2^a} = \frac{10^{-28}}{4,68 \cdot 10^{-13} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}} = 3,46 \cdot 10^{-9}$$

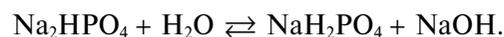
Константа гидролиза по этой ступени соизмерима со второй константой диссоциации фосфорной кислоты. Поэтому процесс гидролиза по второй ступени если и протекает, то в незначительной степени. За счет этого рН раствора чуть больше увеличится. В итоге раствор будет иметь сильно щелочную среду: рН~12.

В растворе накапливается большое количество ионов  $\text{OH}^-$ , которые препятствуют дальнейшему протеканию гидролиза с образованием фосфорной кислоты.

Рассмотрим процесс гидролиза двузамещенного фосфата натрия, который протекает согласно следующему уравнению:



а в молекулярной форме он выглядит так:



Константа гидролиза в этом случае будет выглядеть так:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов водорода. Получим выражение, аналогичное выражению [40]:

$$K''_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_2^a} = \frac{10^{-14}}{6,17 \cdot 10^{-8}} = 1,62 \cdot 10^{-7}$$

Константа гидролиза двузамещенного фосфата натрия незначительно превышает вторую константу диссоциации фосфорной кислоты. Отсюда следует, что будут связываться небольшие ко-

произвольно температуру, уже нельзя произвольно изменять давление, не изменяя числа фаз в системе. Это происходит вследствие того, что каждой температуре соответствует строго определенное для каждого вещества давление насыщенного пара. В противном случае рассматриваемые две фазы не будут находиться в равновесии.

Если система образована несколькими веществами, то приходится учитывать состав системы и в качестве независимых переменных выбирать концентрации компонентов. Здесь нужно помнить о том, что произвольно выбирают процентные концентрации не всех компонентов, так как концентрация одного компонента задается концентрациями остальных. Например, если система состоит из трех компонентов: А, В и С, то, задав произвольно концентрации двух компонентов, мы автоматически задаем концентрацию третьего, так как сумма процентных концентраций всегда равна 100%.

**Правило фаз.** Ответ на вопрос, может ли система, состоящая из определенного числа фаз и компонентов, при данных значениях параметров находиться в равновесии, получают на основе *правила фаз*. Его можно сформулировать следующим образом:

**Число степеней свободы равновесной системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу независимых компонентов системы плюс два минус число фаз.**

$$C = K + 2 - \Phi \quad \text{или} \quad C + \Phi = K + 2, \quad [1]$$

где С — степень свободы,

Φ — число фаз,

К — число независимых компонентов.

Число «2» появляется в уравнении в результате выбора в качестве независимых параметров системы давления и температуры. Если же система находится в других полях, например магнитном или электрическом, то их надо тоже учитывать. В общем случае вместо двойки в правиле фаз должно стоять число силовых полей, в которых находится рассматриваемая система.

Если число компонентов в системе равно единице, в уравнение, описывающее состояние системы, входят три переменных: температура, давление и мольный объем\*, из которых лишь два независимых. Примером связи этих параметров между собой могут служить уравнения Менделеева-Клайперона и Ван-дер-Вааль-

\*Мольный объём — объём, занимаемый грамм-молем вещества в любом агрегатном состоянии.

са. Поскольку состояние системы описывается тремя переменными, то для графического изображения зависимости этих величин друг от друга необходимо использовать трехмерную систему координат, где по оси отложены измеряемые переменные величины. Такие диаграммы, которые позволяют проследить все фазовые превращения в системе в зависимости от изменения параметров, называются полными фазовыми диаграммами. Но, несмотря на полезность полного описания процессов, происходящих в системе, пользоваться трехмерными диаграммами в повседневной работе не всегда удобно. Для простоты применения фазовых диаграмм в научных исследованиях используют проекции объемной диаграммы на ту или иную плоскость, проходящую через пару осей координат, или сечения, полученные при фиксированном значении одного переменного. Так как для однокомпонентных систем наиболее важными являются фазовые превращения, осуществляющиеся при изменении давления и температуры, для этих систем обычно рассматривают лишь «Р–Т» проекции фазовых диаграмм.

Применим правило фаз к однокомпонентной системе. Так как число компонентов равно единице, то зависимость между числом степеней свободы и числом фаз выразится, согласно уравнению [1], так:

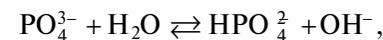
$$C = 3 - \Phi. \quad [2]$$

Используя это уравнение, определим все виды равновесий между фазами, которые могут осуществляться в системе. По числу параметров, которые могут произвольно изменяться, фазовые равновесия делятся на дивариантные, моновариантные и нонвариантные.

*Дивариантное* равновесие может осуществляться в системе только тогда, когда число фаз в ней равно единице. Это утверждение следует из уравнения [2]:  $C = 3 - 1 = 2$ , т.е. произвольно можно изменять два параметра. Такую зависимость можно описать уравнением:  $z = f(x, y)$ . Геометрическим образом такого равновесия в общем случае является поверхность, а в проекции — плоскость. Эта плоскость называется однофазной.

Когда в системе в равновесии находятся две фазы, будет осуществляться *моновариантное* равновесие. Т.е., согласно уравнению [2], число степеней свободы будет равно единице ( $C = 3 - 2 = 1$ ). Произвольно можно изменять лишь один параметр ( $y = f(x)$ ). Геометрическим образом моновариантного равновесия является кривая. На фазовой диаграмме эта кривая разграничивает две однофазные области.

лит (гидроксид-ионы) связываться не будут, и в растворе возможна лишь реакция с участием аниона:



так как  $\text{HPO}_4^{2-}$ -ион является слабым электролитом. Его константа диссоциации — это третья константа диссоциации фосфорной кислоты  $K_3^a = 4,68 \cdot 10^{-13}$ . Рассчитаем константу гидролиза. Она равна:

$$K_{\text{гидр.}}''' = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Умножим числитель и знаменатель этой дроби на одну и ту же величину  $[\text{H}^+]$ . Значение дроби, как известно из математики, от этого не изменится.

$$K_{\text{гидр.}}''' = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}$$

В числителе имеем ионное произведение воды  $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ , а в знаменателе константу диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени:

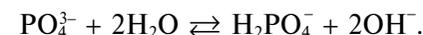
$$K_3^a = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Подставив вместо произведений концентраций ионов в выражение константы гидролиза соответствующие им константы, получим:

$$K_{\text{гидр.}}''' = \frac{K_w}{K_3^a} = \frac{10^{-14}}{4,68 \cdot 10^{-13}} = 2,14 \cdot 10^{-2}. \quad [40]$$

Проведенный расчет показал, что константа гидролиза  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона много больше, чем константа диссоциации иона  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Следовательно, более вероятным процессом в растворе является процесс гидролиза, он и будет протекать. В результате этого ионы водорода будут связываться, нарушая равновесие электролитической диссоциации воды. Их концентрация в растворе уменьшится, а концентрация гидроксид-ионов увеличится. Раствор будет иметь щелочную среду.

Но гидролиз  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона может протекать дальше с образованием иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :



Проверим эту возможность расчетом. Константа гидролиза в этом случае запишется так:

сильнее гидролизуются. Поэтому соли, образованные трех- и более зарядными катионами, а также многозарядными анионами, легко гидролизуются в растворе.

*Степень гидролиза* показывает, какая доля молекул растворенной соли гидролизовалась. Степень гидролиза равна отношению концентрации гидролизованных молекул соли к ее общей концентрации в растворе:

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{общ.}}} \quad [39]$$

Сравнивая константу гидролиза с константой диссоциации иона, образующегося в результате гидролиза, можно определить, пойдет гидролиз или нет. Если константа гидролиза больше константы диссоциации образующегося иона, то гидролиз пойдет. Это обуславливается термодинамикой: чем больше константа равновесного процесса, тем больше изменение его свободной энергии, и тем процесс более вероятен.

Рассмотрим, как же будет меняться pH среды в зависимости от растворения в воде солей, образованных различными катионами и анионами. Здесь реализуются четыре случая.

**Случай первый. Соль образована катионом сильного основания и анионом сильной кислоты.** К таким солям относятся соли щелочных и щелочноземельных металлов и сильных кислот, например соляной, серной, азотной. Поскольку кислоты и основания, образующие такие соли, являются сильными электролитами, ионы водорода и гидроксиды не будут связываться с катионами и анионами соли с образованием плохо диссоциируемых ионов. Т.е. концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  останутся неизменными и равными между собой. Растворы таких солей будут нейтральными, и pH их будет равняться 7.

**Случай второй. Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты.** Это соли щелочных и щелочноземельных металлов и таких слабых кислот, как уксусная, сероводородная, угольная. Фосфорную кислоту хотя и относят к кислотам средней силы, но это касается только ее диссоциации по первой ступени. Остальные ее кислые ионы, такие как  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ , являются слабыми электролитами.

Рассмотрим процессы, протекающие при растворении всех трех натриевых солей фосфорной кислоты в воде.

При растворении трехзамещенного фосфата натрия в воде образуются ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . В воде также имеются в небольших концентрациях ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Так как NaOH сильный электро-

*Нонвариантным* равновесием называется равновесие, которое осуществляется только при строго фиксированных значениях всех параметров системы. Произвольно нельзя менять ни один из них. В однокомпонентной системе такое равновесие наблюдается, когда в равновесии находятся три фазы. Геометрически такому равновесию на фазовой диаграмме будет соответствовать точка. Поскольку в равновесии находятся три фазы, точка будет общей для всех однофазных областей, и в ней сойдутся три двухфазные линии. Эта точка носит название *тройной точки*.

В однокомпонентной системе, согласно правилу фаз, не может находиться в равновесии более трех фаз, так как в этом случае число степеней свободы будет равно отрицательной величине, что противоречит физическому смыслу.

То, что правило фаз накладывает ограничения на максимальное количество фаз, находящихся в равновесии, не означает, что индивидуальное вещество существует лишь в трех фазах: газообразной, жидкой и твердой, и в системе может быть только одна тройная точка. Хорошо известно, что некоторые вещества в твердой фазе могут существовать в различных кристаллических модификациях (явление полиморфизма): например, ромбическая и моноклинная сера. Отсюда следует, что число фаз, реализующихся в системе, может быть больше трех. Правило фаз не запрещает существование в однокомпонентной системе нескольких тройных точек.

Рассмотрим примеры равновесий, которые могут встречаться в однокомпонентной системе.

**Моновариантные равновесия:** жидкость – пар, твердая фаза – пар, твердая фаза – жидкость, равновесие между двумя различными модификациями.

**Нонвариантные равновесия:** твердая фаза – жидкость – пар, две твердых фазы – жидкость, две твердых фазы – пар, три твердых фазы.

Если на оси ординат отложить давление, а по оси абсцисс — температуру, то, используя геометрические образы, соответствующие различным фазовым равновесиям, можно построить фазовую диаграмму однокомпонентной системы. Схема этой диаграммы без учета полиморфных превращений приведена на рис. 1.

Кривая АО отвечает зависимости давления насыщенного пара твердой фазы от температуры или зависимости температуры возгонки от давления. Линия ОВ соответствует зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры или зависимости температуры кипения от давления. Прямая ОС представляет зависимость температуры плавления от давления.

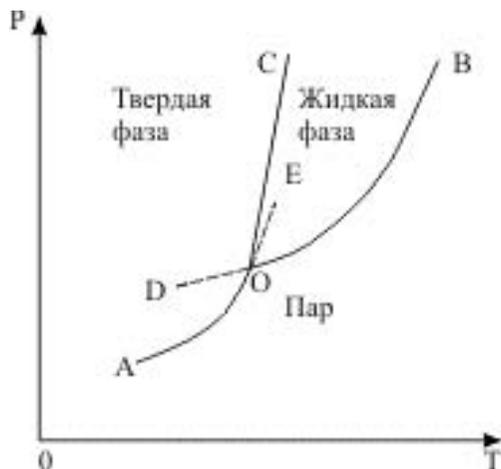


Рис. 1. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Если продолжить линии АО и ОВ за тройную точку О, то их продолжения будут соответствовать зависимостям давления пара над переохлажденной жидкой (пунктирная линия ОD) и перегретой твердой (пунктирная линия ОЕ) фазами.

Как видно из рисунка, переохлажденная жидкость при одной и той же температуре всегда имеет давление пара более высокое, чем твердая фаза. Это говорит о том, что переохлажденная жидкость в области существования твердой фазы неустойчива (метастабильна), так как в системе устойчивой фазой является фаза, имеющая меньшее давление насыщенных паров. Кривые АО и ОВ на фазовой диаграмме должны располагаться всегда так, чтобы их продолжения попадали в поле того агрегатного состояния, которое не участвует в данном моновариантном равновесии. Эти пунктирные линии описываются тем же уравнением, что и основные.

Наклон кривых АО, ОВ и ОС определяется знаком производной  $dP/dT$ . Значение и знак этой производной можно получить, проанализировав **уравнение Клаузиуса-Клапейрона**, которое выглядит так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T\Delta V} \quad [3]$$

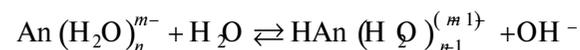
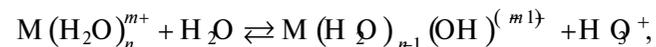
где  $\Delta H_{ф.п.}$  — энтальпия фазового перехода,  
 $T$  — температура,

$\Delta V$  — изменение мольного объема вещества при фазовом превращении.

Из уравнения [3] видно, что знак производной определяется знаком  $\Delta V$ , так как энтальпии сублимации, испарения и плавления — положительные величины, а температура, выраженная в

Количественно гидролиз можно описать с помощью константы и степени гидролиза.

В общем виде реакции гидролиза можно записать так:



Для этих уравнений можно записать константы равновесия, которые будут иметь следующий вид:

$$K_{кат.} = \frac{[M(OH)_{n-1}^{(m-1)+}][H_3O^+]}{[M(H_2O)_n^{m+}][H_2O]},$$

$$K_{ан.} = \frac{[HAn(OH)_{n-1}^{(m-1)-}][OH^-]}{[An(H_2O)_n^{m-}][H_2O]}.$$

Если не учитывать гидратацию ионов и перенести концентрацию воды, как постоянную величину, влево, то получим относительно простое выражение для констант, характеризующих процесс гидролиза:

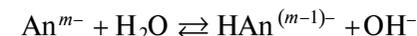
$$K_{кат.} = \frac{[M(OH)^{(m-1)+}][H^+]}{[M^+]} \quad [37]$$

и

$$K_{ан.} = \frac{[HAn^{(m-1)-}][OH^-]}{[An^{m-}]} \quad [38]$$

Константы, соответствующие соотношениям [37] и [38], называются *константами гидролиза*.

Также упростится и запись уравнений гидролиза. Такие уравнения называются уравнениями гидролиза, записанными в ионной форме:



Реакции гидролиза, как правило, не идут до конца. По мере их протекания в растворе накапливаются ионы водорода или гидроксила, которые по принципу Ле Шателье препятствуют протеканию реакции, и в растворе устанавливается динамическое равновесие.

Глубина протекания гидролиза определяется зарядом и радиусом иона. Чем больше заряд иона и меньше его радиус, тем соль

Все приведенные значения: константы диссоциации, ионного произведения воды, рН нейтрального раствора — относятся к температуре 25° С. Так как степень диссоциации с повышением температуры возрастает, то увеличивается константа диссоциации и ионное произведение воды. При температурах, близких к температуре кипения воды, эти величины возрастают приблизительно в 100 раз, меняется и рН нейтрального раствора. Изменение константы диссоциации и ионного произведения воды при изменении температуры играет большую роль в физико-химических свойствах растворов.

## 2.4. Гидролиз солей

Отклонение среды раствора от нейтральной может быть достигнуто не только добавлением к воде кислот и оснований, но и растворением в ней некоторых солей. Это происходит вследствие того, что ионы, образующие соль, взаимодействуют с молекулами растворителя, что приводит к незначительному разложению соли и образованию в растворе ионных форм другого состава. В общем случае взаимодействие соли с молекулами растворителя, приводящее к разложению соли и к нарушению равновесия электролитической диссоциации растворителя, называется *сольволиз*. В случае, когда растворителем является вода, это явление называется *гидролизом*. Он сопровождается изменением рН раствора.

Гидролиз играет большую роль в химии и может быть использован для изменения кислотности среды за счет добавления к раствору различных солей, для обнаружения в растворе некоторых ионов, соли которых при гидролизе образует нерастворимые осадки, и для других целей.

Изменение реакции среды происходит вследствие взаимодействия катионов или анионов растворенной соли с ионами  $H^+$  и  $OH^-$ . Это явление зависит от природы катиона и аниона, в частности, от их зарядов и радиусов.

Гидратированные ионы в растворе образуются за счет донорно-акцепторной связи, возникающей при взаимодействии свободных орбиталей катиона и свободных электронных пар кислорода воды или другого растворителя, а у анионов за счет водородной связи.

Механизм гидролиза сводится к замене донорно-акцепторной связи, в случае гидратированного катиона, и водородной связи, в случае аниона, на ковалентную связь между катионом и кислородом воды или ее водородом и кислотного аниона. Это приводит к связыванию соответствующих ионов воды в плохо диссоциирующие ионы и изменению рН раствора.

Кельвинах, также положительна. При переходе твердой фазы и жидкости в пар объем всегда увеличивается, поэтому кривые АО и ОВ наклонены вправо, так как их производная имеет знак плюс. Кривая ОС также, как правило, имеет наклон вправо вследствие того, что мольный объем жидкости для большинства веществ больше мольного объема твердой фазы. Но встречаются и исключения. Для таких веществ, как вода, металлические висмут и галлий, мольный объем жидкости меньше мольного объема твердой фазы, и линия ОС в этом случае будет наклонена к оси ординат.

Так как

$$\Delta H_{\text{субл.}} = \Delta H_{\text{испар.}} + \Delta H_{\text{плавл.}} \quad [4],$$

производная  $dP/dT$  для кривой сублимации будет больше, чем для кривой испарения. Поэтому угол наклона кривой ОВ к оси температур больше.

Если насыщенный пар является идеальным газом, то, подставив в уравнение [3] вместо  $\Delta V \approx V_{\text{газа}}^*$  выражение, рассчитанное из уравнения Менделеева-Клапейрона  $V_{\text{газа}} = RT/P$ , получим:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} dT}{RT^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Проинтегрировав это уравнение в следующих пределах получим уравнение зависимости давления насыщенного пара жидкости (твердой фазы) от температуры при условии, что энтальпия фазового перехода не зависит от температуры:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [5]$$

Из уравнения [5] следует, что кривые зависимости давления насыщенного пара от температуры представляют собой экспоненты.

Кривая зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры заканчивается в *критической точке*, когда исчезают различия между жидкостью и паром. Эта точка характеризуется строго определенными для каждого вещества значениями температуры и давления, которые называются *критическими*. Отсюда следуют различия в понятиях «пар» и «газ».

\* $\Delta V = V_{\text{газа}} - V_{\text{крист.}}$ ;  $V_{\text{газа}} \gg V_{\text{крист.}}$ , следовательно,  $\Delta V \approx V_{\text{газа}}$ .

*Пар* — это газообразное состояние вещества, находящегося при температурах ниже критической температуры. Вещество, находящееся в парообразном состоянии, можно только одним увеличением давления перевести в жидкость.

*Газ* — это газообразное состояние вещества, находящегося при температурах выше критической температуры. Перевести газ в жидкость только увеличением давления невозможно. Для этого необходимо понизить его температуру таким образом, чтобы она опустилась ниже критической температуры.

Линия ОС зависимости температуры плавления от давления обычно заканчивается в другой тройной точке, соответствующей тройному равновесию: две твердых фазы — пар или две твердых фазы — жидкость (расплав).

Кривая зависимости насыщенного пара твердой фазы от температуры на Р–Т проекции заканчивается в нулевой точке. Однако это не означает, что молярный объем твердой фазы равен также нулю. Он стремится при 0К к вполне конкретному значению.

### 1.5. Коллигативные свойства растворов

Добавление растворимого вещества к растворителю влияет на изменение физико-химических свойств не только растворенного вещества, но и самого растворителя. Изменение свойств растворенного вещества обусловлено образованием сольватов. Это выражается в изменении цвета, объема и т. п. Основной причиной изменения свойств растворителя является уменьшение концентрации его свободных молекул. В первую очередь изменяются такие свойства, как давление насыщенного пара растворителя, температуры замерзания и кипения раствора, а также осмотическое давление. Перечисленные свойства относятся к коллигативным свойствам растворов. Количественные измерения зависимости этих свойств от концентрации для разбавленных растворов подчиняются *закону Рауля — Вант-Гоффа*:

**свойства разбавленных растворов прямо пропорционально зависят от числа растворенных частиц.**

Это утверждение легко понять, рассмотрев следующий пример. Возьмем два герметично закрывающихся и имеющих одинаковые сечения цилиндра (см. рис.2). В первый цилиндр нальем чистый растворитель, а во второй — раствор. Через некоторое время в цилиндрах установится равновесие жидкость — пар. Так как часть поверхности во втором цилиндре занята труднолетучими молекулами растворенного вещества, то в газе концентрация молекул растворителя будет меньше, чем в первом цилиндре. Следовательно, и

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Ввиду того, что степень электролитической диссоциации воды мала, можно пренебречь концентрацией ее молекул, распавшихся на ионы, и считать молярную концентрацию воды постоянной при любой температуре. Для ее нахождения достаточно массу одного литра воды (1000 г) поделить на ее молекулярную массу (18 г). Отсюда молярная концентрация воды получается равной 55,55 моль/л. Подставив эту концентрацию в выражение для константы диссоциации воды, получаем, что произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов является величиной постоянной, так как равняется произведению двух постоянных величин, а именно, константы диссоциации и молярной концентрации:

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

Это произведение называется *ионным произведением воды* и обозначается  $K_w$ .

Ионное произведение воды остается постоянным в любых растворах, независимо от того, присутствуют ли в них кислоты, щелочи или какие-нибудь соли.

В нейтральном растворе концентрации ионов водорода и гидроксида равны и составляют  $10^{-7}$  моль/л. В кислой среде концентрация ионов водорода превышает эту величину, а в щелочной становится меньше.

Описанный способ выражения кислотности среды является неудобным в употреблении из-за малости величин, выражающих концентрации ионов. Более удобным оказывается использовать их отрицательный десятичный логарифм. Обычно выражают концентрацию водородных ионов, так как концентрацию гидроксид-ионов легко найти по разности, зная концентрацию ионов водорода.

Отрицательный логарифм концентрации водородных ионов называется *водородным показателем* и обозначается рН.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Концентрация гидроксид-ионов обозначается рОН =  $-\lg[\text{OH}^-]$ . Сумма рН и рОН равна 14.

При увеличении концентрации водородных ионов рН среды уменьшается, а при ее уменьшении — увеличивается.

**В нейтральном водном растворе рН = рОН = 7.**

**В щелочном водном растворе рН > 7 > рОН.**

**В кислом водном растворе рН < 7 < рОН.**

**Четвертый случай** заключается в понижении концентраций как катиона, так и аниона. Классическим примером этого является растворение сульфида ртути в царской водке (смеси соляной и азотной кислот):



В этом случае потребовалось снизить концентрацию катиона в растворе за счет комплексообразования и аниона за счет окисления.

### 2.3. Ионное произведение воды

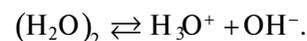
В растворе происходит не только электролитическая диссоциация растворенных электролитов. Сами молекулы растворителя тоже могут распадаться на ионы, взаимодействуя друг с другом не только в растворах, но и в чистом растворителе. Это явление называется *автоионизацией*.

Так, в полярных растворителях, таких как серная кислота, серный ангидрид, оксид азота (IV), существуют следующие ионы, которые образуются в результате реакций:



Несколько более сложная картина наблюдается в воде, где молекулы не только диссоциируют на ионы, но и полимеризуются за счет водородных связей. В жидком состоянии молекулы воды образуют ассоциаты  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Обычная степень ассоциации воды  $n$  достигает 2–4, а при температурах, близких к  $0^\circ\text{C}$ ,  $n$  достигает 8, но наиболее устойчивым является димер  $(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Основным процессом автоионизации воды является:



В принципе, в воде могут существовать и более сложные ионы, являющиеся продуктами присоединения водородного катиона к другим ассоциатам, вплоть до  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Однако, для простоты рассмотрения часто принимают, что основным процессом диссоциации является процесс:



Применив закон действующих масс к написанному равновесию, получим константу диссоциации воды, равную:

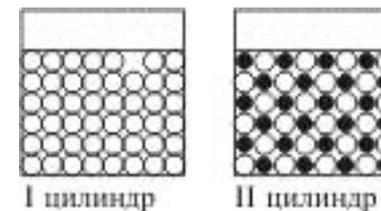


Рис.2. Причина понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором.

давление насыщенного пара в первом цилиндре будет выше, чем во втором, иными словами: давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем.

Рассмотрим следствия, вытекающие из этого утверждения. На фазовой диаграмме однокомпонентной системы линия  $\text{O}^*\text{B}^*$  зависимости давления пара растворителя над раствором расположится ниже аналогичной кривой  $\text{OB}$  для чистого растворителя (см. рис. 3).

Отсюда вытекает первое следствие понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором:

**Раствор всегда кипит при температуре выше температуры кипения чистого растворителя.**

Жидкость закипает тогда, когда давление насыщенного пара над ней становится равным внешнему давлению. Из рис. 3 видно, что температура кипения раствора больше, чем температура кипения чистого растворителя, т.к. давление насыщенного пара растворителя достигает внешнего давления при более высокой температуре.

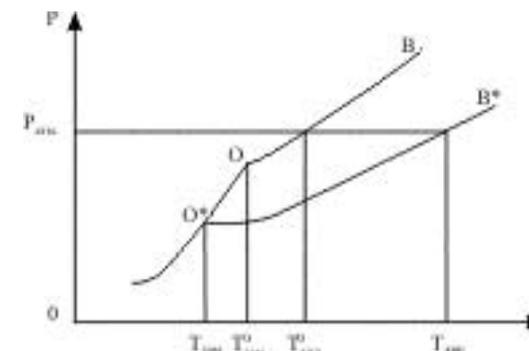


Рис. 3. Зависимость давления насыщенного пара растворителя над раствором и чистым растворителем

Начало кристаллизации жидкости начинается, когда сравниваются давления насыщенных паров над твердой и жидкой фазой. Из рис. 3 видно, что это происходит для раствора при более низкой температуре, чем для чистого растворителя ( $T_{\text{зам.}} < T_{\text{зам.}}^0$ ). Следовательно:

**Раствор начинает замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.**

Этим свойством растворов широко пользуются дворники для очистки тротуаров ото льда зимой. Если ко льду добавить соль, то образуется раствор, температура замерзания которого ниже температуры окружающей среды, и лед тает.

Чем выше концентрация раствора, тем давление насыщенного пара растворителя над ним будет ниже, и раствор будет закипать при более высоких температурах, а замерзать при более низких. Отсюда:

$$T_{\text{кип. р-ра}} = EC \quad [6]$$

$$T_{\text{зам. р-ра}} = KC \quad [7]$$

где  $E$  и  $K$  — константы пропорциональности, которые называются *эбуллиоскопической* и *криоскопической постоянными*, а  $C$  — моляльная концентрация раствора.

Моляльная концентрация в уравнениях [6] и [7] применяется вследствие того, что во всех других способах выражения концентраций количество растворителя зависит от количества растворенного вещества, а в моляльной концентрации фиксировано количество растворителя (1000 граммов). Так что изменение температур плавления и кипения раствора будет зависеть лишь от количества частиц растворенного в нем вещества.

Физический смысл констант пропорциональности в уравнениях [6] и [7] легко сформулировать, допустив, что концентрация равна единице. Отсюда следует, что

**эбуллиоскопическая постоянная равна моляльному повышению температуры кипения, а криоскопическая постоянная равна моляльному понижению температуры замерзания раствора.**

Если в растворе растворено  $n$  граммов вещества в  $m$  граммах растворителя, то легко рассчитать моляльную концентрацию раствора. Для этого надо поделить массу растворенного вещества на  $M$  — его молекулярную массу, умножить на 1000 и разделить на массу растворителя. Получим, что

$$C = \frac{1000n}{M \cdot m}$$

Поскольку причиной растворения сульфида железа является уменьшение концентрации в растворе сульфид-иона за счет образования сероводорода, то условие растворения запишется следующим неравенством:

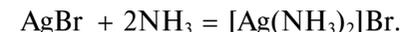
$$[S^{2-}] \text{ из ПР(FeS)} > [S^{2-}] \text{ из } K_{\text{дисс.}} \text{ H}_2\text{S}. \quad [36]$$

Т. е. концентрация сульфид-ионов, определяемая в растворе произведением растворимости сульфида железа, должна превышать концентрацию сульфид-ионов, найденную из константы диссоциации сероводородной кислоты при достаточной концентрации ионов водорода в растворе.

**Второй случай.** Написанное неравенство реализуется не для всех сульфидов, а только для сульфидов, имеющих произведение растворимости большее, чем  $10^{-24}$ . Если произведение растворимости меньше, чем указанная величина, даже при больших концентрациях ионов водорода в растворе недостаточно сульфид-ионов для достижения равновесного значения концентрации, найденного из константы диссоциации сероводородной кислоты. Растворение осадка не происходит, так как знак «больше» в неравенстве [36] меняется на знак «меньше», что означает нерастворимость осадка. Тогда, чтобы понизить концентрацию сульфид-иона в растворе, его переводят в сульфат-анион окислением азотной кислотой:



**Третий случай:** катион связывается в комплекс, за счет чего его концентрация в растворе уменьшается. Этот случай рассмотрим на примере растворения галогенидов серебра в различных комплексообразователях. Хорошо известно, что, например, хлорид и бромид серебра растворяются в растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса:



Это происходит из-за того, что концентрация ионов серебра, определяемая произведением растворимости этих солей, достигает равновесного значения, найденного из константы нестойкости аммиачного комплекса:

$$[\text{Ag}^+] \text{ из ПР(AgBr)} > [\text{Ag}^+] \text{ из } K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+).$$

Иодид серебра растворяться в аммиаке не будет, так как его произведение растворимости мало и концентрации ионов серебра недостаточно для превышения равновесной концентрации  $\text{Ag}^+$  из константы нестойкости аммиачного комплекса, и для растворения иодида серебра следует подобрать комплексообразователь с меньшей константой нестойкости, например, тиосульфат-анион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

растворов хлорида кальция и сульфата бария или при смешении растворов хлорида бария и сульфата кальция.

Рассмотрим величины произведений растворимости сульфатов кальция и бария. Они, соответственно, равны  $2,3 \cdot 10^{-5}$  и  $1,05 \cdot 10^{-10}$ . Рассчитав из этих величин концентрацию лимитирующего иона, в данном случае концентрацию сульфат-аниона в насыщенном растворе, приходим к следующему неравенству:

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ из } \text{PP}(\text{CaSO}_4) > [\text{SO}_4^{2-}] \text{ из } \text{PP}(\text{BaSO}_4), \quad [34]$$

так как концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов равна в этом случае корню квадратному из произведения растворимости.

Следовательно, при приливании насыщенного раствора сульфата кальция к раствору хлорида бария будет выпадать осадок сульфата бария, а в обратном случае — нет. Иными словами, даже такой малой концентрации сульфат-иона, которая имеется в насыщенном растворе сульфата кальция, будет достаточно для выпадения менее растворимого сульфата бария, так как высокая концентрация ионов бария обеспечивается хорошей растворимостью его хлорида.

Неравенство [34] будет условием выпадения осадка в случае, когда в растворе концентрация иона, необходимая для превышения произведения растворимости, лимитируется либо величиной другого произведения растворимости, либо константой диссоциации слабого электролита.

Если произведение концентраций ионов, образующих труднорастворимую соль, меньше ее произведения растворимости, раствор этой соли будет ненасыщенным, и осадок растворится. Иными словами, **неравенство:**

$$[\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m < \text{PP}(\text{A}_n \text{B}_m) \quad [35]$$

**является условием растворимости труднорастворимых солей.**

Для того чтобы растворить осадок, нужно уменьшить концентрацию катиона либо аниона. Это достигается несколькими путями: например, понижением концентрации катиона за счет связывания его в комплексный ион; связыванием аниона в плохо диссоциируемый ион; переводом его в другой анион за счет окисления, и т.д. Для солей, имеющих очень малые произведения растворимости, используются одновременно разные приемы. Рассмотрим несколько случаев.

**Первый случай:** анион связывается в плохо диссоциируемый соединение. Наиболее типичным здесь является растворение осадка солей слабых кислот растворами сильных кислот.



Подставив полученное выражение концентрации в уравнения [6] и [7], получим уравнения для вычисления изменений температур плавления и кипения растворов:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \frac{1000n}{M \cdot m} \quad [8]$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \frac{1000n}{M \cdot m} \quad [9]$$

Способность понижать температуру плавления или повышать температуру кипения растворов используют для определения молекулярных масс новых соединений. Массы неизвестного вещества и растворителя можно определить точно. Эбуллиоскопические и криоскопические постоянные определены с большой точностью для большого числа растворителей, и их значения можно найти в справочниках. Разность между температурами кипения чистого растворителя и раствора легко измеряется. Тогда в уравнениях [8] и [9] единственной неизвестной величиной является молекулярная масса, которую можно таким образом определить очень точно. Эти методы применимы только для соединений, не диссоциирующих в выбранном растворителе.

Методами эбуллиоскопии и криоскопии можно вычислять и среднюю степень полимеризации, так как с их помощью находят среднюю молекулярную массу полимера, а молекулярная масса мономера известна.

Одним из свойств растворов, связанных с изменением количества свободных молекул растворителя, является *осмос*. Осмотические явления возникают на границе двух растворов различной концентрации, разделенных полупроницаемой перегородкой. Полупроницаемая перегородка пропускает только молекулы растворителя и препятствует проникновению через нее частиц растворенного вещества.

Сущность явления осмоса состоит в том, что происходит выравнивание концентраций соприкасающихся растворов за счет самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую перегородку из одного раствора в другой под влиянием разницы их концентраций.

Возьмем сосуд, в котором два раствора разделены гибкой полупроницаемой перегородкой (рис. 4).

При равенстве концентраций растворов число молекул растворителя, проходящих из одного раствора в другой в единицу времени, будет одинаковым, вследствие чего объемы растворов не будут изменяться. Когда же концентрации растворов разные (см. рис. 4,  $C_1 > C_2$ ), то скорость перехода молекул растворителя

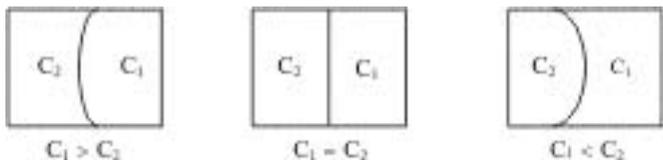


Рис.4. Схема возникновения явления осмоса

из менее концентрированного раствора выше, чем из более концентрированного. Это приводит в данном случае к увеличению объема правого раствора и уменьшению левого. Осмос прекращается, когда концентрации в обоих растворах сравниваются. Количественно это явление можно охарактеризовать величиной давления, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратилось проникновение молекул растворителя в раствор с большей концентрацией соли из более разбавленного. Такое давление называется осмотическим давлением.

Рассчитать величину осмотического давления можно по формуле:

$$\pi = CRT, \quad [10]$$

где  $\pi$  — осмотическое давление,  $C$  — молярная концентрация раствора (моль/л),  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура в К.

Если выразить концентрацию через количество вещества и объем в литрах:  $n/V$  и подставить это отношение в уравнение [10], получим выражение:

$$\pi V = nRT, \quad [11]$$

напоминающее уравнение Менделеева-Клапейрона для идеального газа.

Используя уравнение [11], сформулируем физический смысл осмотического давления:

**Осмотическое давление — это такое давление, которое создавало бы растворенное вещество в количестве  $n$  молей, если бы оно находилось в объеме раствора в газообразном состоянии при данной температуре.**

Явление осмоса играет большую роль в биологии, так как свойствами полупроницаемых перегородок обладают большинство тканей организмов. Процессы обмена веществ, усвоение пищи тесно связаны с этим явлением. Резь в глазах, возникающая у человека при нырянии, также обуславливается различной проницаемостью молекул воды через глазные ткани. Этим же объясняется невозможность существования пресноводных рыб в морской воде.

До этого момента рассматривались растворы, образованные веществами со значительно отличающимися давлениями насы-

Применим к нему закон действующих масс. Тогда константа этого равновесия запишется так:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{a_{A_n B_m}},$$

а так как активность твердого вещества в таком равновесии равна единице, то получим выражение, которое называется произведением растворимости данной соли:

$$ПР(A_n B_m) = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m \quad [32]$$

Таким образом, произведением растворимости сильного мало-растворимого электролита в его насыщенном растворе при постоянной температуре называется произведение концентраций ионов в степенях, соответствующих индексам в формуле соединения.

Произведение растворимости является важной характеристикой труднорастворимого вещества, с помощью которой можно сформулировать условия растворения и выпадения осадка. Произведения растворимости принимают различные значения, ориентировочно от  $10^{-5}$  до  $10^{-50}$ . Если произведение концентраций ионов в растворе больше произведения растворимости для данной соли, то раствор этой соли является пересыщенным и выпадает осадок.

$$[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m > ПР(A_n B_m) \quad [33].$$

**Неравенство [33] отражает условие выпадения осадка.**

Рассмотрим следующий пример. Смешаем раствор нитрата серебра и раствор хлорида натрия. Так как обе соли хорошо растворимы в воде, то концентрации их в растворе относительно велики, и заведомо можно утверждать, что в растворе реализуется неравенство:

$$[Ag^+][Cl^-] > ПР(AgCl),$$

так как  $ПР(AgCl)$  равно  $1,78 \cdot 10^{-10}$ . Если же взять очень разбавленные растворы, то осадок выпадать не будет, так как

$$[Ag^+][Cl^-] < ПР(AgCl).$$

Это говорит о том, что раствор будет ненасыщенным относительно хлорида серебра.

Приведенный случай реализуется вследствие того, что у нас нет ограничений ни по одной концентрации ионов в растворе.

Но бывают случаи, когда надо предсказать, при смешении каких растворов будет выпадать осадок, если концентрация одного из ионов в растворе лимитируется другим произведением растворимости или какой-либо иной константой. Например, надо установить, в каком случае будет выпадать осадок: при смешении

менателе фигурирует значение концентрации недиссоциированных молекул растворенного вещества, которое для сильного электролита близко к нулю. Поэтому для характеристики растворов сильных электролитов вводится понятие *активных концентраций* молекул и ионов. Эти концентрации связаны с истинными концентрациями простым соотношением:

$$a_{A^+} = f_{A^+}[A^+], \quad [25]$$

где  $a_{A^+}$  — активная концентрация иона  $A^+$ ,  $f_{A^+}$  — его коэффициент активности,  $[A^+]$  — истинная концентрация иона  $A^+$ . Аналогичным образом выражаются и активные концентрации отрицательных ионов и недиссоциированных молекул.

*Коэффициент активности* определяет отклонение свойств растворов сильных электролитов от свойств идеальных растворов. В свою очередь, он зависит от концентрации раствора и свойств растворителя.

Поскольку в растворах сильных электролитов наблюдаются сильные электростатические взаимодействия, коэффициенты активности ионов будут зависеть от наличия в растворе любых посторонних заряженных частиц. Поэтому сравнивать активности ионов сильного электролита в разных растворах можно только при одной и той же ионной силе раствора.

*Ионная сила раствора* является количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий и равна:

$$J = 0,5 \sum c_i Z_i^2 \quad [30]$$

где  $J$  — ионная сила раствора,  $c_i$  — концентрация  $i$ -го иона в растворе, а  $Z_i$  — заряд  $i$ -го иона.

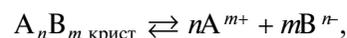
Ионная сила и коэффициент активности связаны между собой следующим выражением, предложенным Дебаем и Хюккелем:

$$\lg f_{\pm} = -0,5 Z_{\pm}^2 \sqrt{J}. \quad [31]$$

Формула [31] справедлива лишь при значениях ионной силы, меньших 0,01.

## 2.2. Произведение растворимости

В предыдущем разделе рассматривались растворы сильных электролитов, достаточно хорошо растворимых в воде. Но имеется большое количество мало растворимых солей. Они при растворении образуют разбавленные насыщенные растворы, т.е. в них осуществляется гетерогенное равновесие, которое описывается уравнением:



щенных паров. Рассмотрим системы, образованные двумя неограниченно растворяющимися друг в друге жидкостями, которые имеют при данной температуре соизмеримые давления насыщенных паров. В растворе молекулы обеих жидкостей не взаимодействуют между собой, и энтальпия смешения в этом случае равна нулю, так как в растворе не происходит химического взаимодействия между веществами, образующих раствор. Такой раствор называется *идеальным раствором*.

Из термодинамики известно, что для равновесия насыщенный пар — жидкость наблюдается равенство химических потенциалов компонентов в жидкой и газовой фазах:

$$\mu_{A,ж} = \mu_{A,г}. \quad [12]$$

В свою очередь

$$\mu_{A,ж} = \mu_{A,ж}^0 + RT \ln N_A \quad [13]$$

где  $N_A$  — мольная доля компонента А в растворе, а

$$\mu_{A,г} = \mu_{A,г}^0 + RT \ln p_A \quad [14]$$

где  $p_A$  — парциальное давление компонента А над раствором с мольной долей  $N_A$ .

Для чистого компонента А справедливо равенство

$$\mu_{A,ж}^0 = \mu_{A,г}^0 + RT \ln p_A^0, \quad [15]$$

где  $p_A^0$  — давление насыщенного пара чистого компонента А. Подставив уравнения [13] и [14] в уравнение [12] и вычтя из этого равенства уравнение [15], получим выражение:

$$RT \ln p_A = RT \ln p_A^0 + RT \ln N_A \quad [16]$$

Сократив на  $RT$  и избавившись от логарифмов, получим:

$$p_A = p_A^0 N_A. \quad [17]$$

Сумма мольных долей компонентов в двухкомпонентной системе равна единице ( $N_A + N_B = 1$ ). Используя это соотношение, уравнение [13] легко преобразовать в:

$$\frac{p_A - p_A^0}{p_A^0} = N_B \quad [18]$$

Это уравнение является математическим выражением *закона Рауля*, который формулируется так:

**Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества.**

Уравнение [17] является уравнением прямой линии. Оно также справедливо и для компонента В. На диаграмме состав — давление при постоянной температуре это будут линии, соединяющие значения давлений чистых компонентов с нулевой точкой.

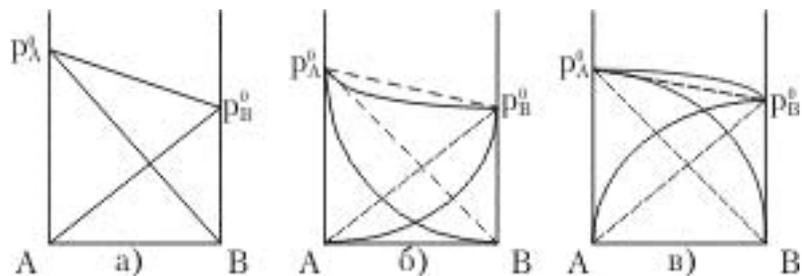


Рис. 5. Зависимости парциальных и общего давлений компонентов раствора от состава раствора

Поскольку общее давление в системе равно сумме парциальных давлений, то линия, соединяющая точки  $p_A^0$  и  $p_B^0$ , отражает зависимость общего давления от состава (см. рис. 5а).

Идеальные растворы на практике встречаются очень редко. Чаще молекулы веществ, образующих раствор, взаимодействуют друг с другом. Это и сольватация молекул растворенного вещества молекулами растворителя, и образование в растворе различных по составу комплексов, и другие взаимодействия. Если сила взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем сила взаимодействия между однородными молекулами, то переход в газовую фазу молекул компонентов затруднен, и парциальные давления будут меньше, чем в случае идеального раствора. В этом случае говорят, что наблюдаются *отрицательные отклонения от закона Рауля* (см. рис. 5б). Если же наоборот, силы взаимодействия однородных молекул между собой больше, чем разнородных, то это облегчает их переход из раствора в газ. Парциальные давления компонентов будут выше, чем если бы раствор был идеальным, и будут происходить *положительные отклонения от закона Рауля* (см. рис. 5в).

Возможен также случай, когда для одного и того же раствора при одних концентрациях наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а при других положительные.

### 1.6. Физико-химические основы процесса разделения двух жидкостей перегонкой

Одной из часто встречающихся задач, встающей перед экспериментатором, является разделение двух жидкостей, смешивающихся друг с другом в любых соотношениях. Как уже было показано выше, растворение жидкостей друг в друге вызывает понижение давления насыщенных паров каждой из жидкостей. Общее давление

$$\Delta T_{пл} = iK \frac{1000n}{Mm} \quad [26]$$

$$\Delta T_{кип} = iE \frac{1000n}{Mm} \quad [27]$$

$$\pi = iCRT \quad [28]$$

### 2.1.3. Основы теории растворов сильных электролитов

Зная величину изотонического коэффициента, полученного экспериментально с применением метода либо эбуллиоскопии, либо криоскопии, можно вычислить значение степени диссоциации для раствора сильного электролита (см. уравнение [25]). Эти значения колеблются в зависимости от концентрации раствора в пределах 0,9–0,97. В то же время измерения электропроводности растворов показывают, что в растворах сильных электролитов отсутствуют недиссоциированные молекулы. Возникает противоречие между двумя методами исследования растворов сильных электролитов. Это противоречие удалось устранить, выдвинув следующее предположение.

Как уже отмечалось выше, при растворении солей в растворе происходит не только разрушение ионной кристаллической решетки, но и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя, в результате которого получают сольватированные частицы (см. рис. 8). За счет распределения заряда иона по поверхности сольватной оболочки образовавшиеся конгломераты остаются заряженными и могут электростатически взаимодействовать с другими частицами, имеющими противоположный заряд. В результате этого в растворе появляются нейтральные частицы, которые ведут себя как недиссоциированные молекулы. Такие частицы называются *ионными парами*. Ионную пару нельзя рассматривать как молекулу, так как расстояние между ионами в ней за счет сольватных оболочек ионов значительно больше, чем в недиссоциированных молекулах. Но в то же время существование ионных пар в растворе оказывает свое влияние на его физико-химические свойства, так как оно влияет на подвижность ионов. Поэтому растворы сильных электролитов не могут корректно характеризоваться таким понятием, как степень диссоциации. Для их характеристики введено понятие *кажущейся степени диссоциации*. На основании измерений нам кажется, что часть «молекул» сильного электролита не продиссоциировала в растворе, тогда как на самом деле образовалась ионная пара.

Применять понятие константы диссоциации для сильных электролитов также становится невозможным, так как в ее зна-

нахождению молекулярных масс диссоциирующих в растворе соединений оказались неудачными. Эти значения получались завышенными. Для растворов одной и той же концентрации и с известной молекулярной массой растворенного вещества оказывалось, что отношения экспериментально полученных изменений температур замерзания и кипения, осмотического давления к теоретически рассчитанным без учета диссоциации были одинаковыми. Это отношение было названо *изотоническим коэффициентом*, т. е. поправочным множителем, приравнивающим свойства растворов электролитов к свойствам растворов неэлектролитов.

Физический смысл изотонического коэффициента легко понять, рассмотрев следующее соотношение. Пусть число молекул растворенного вещества равно  $N_0$ , степень диссоциации его —  $\alpha$ , а при диссоциации растворенное вещество распадается на  $n$  частиц. Тогда число частиц, образовавшихся в растворе в результате диссоциации, будет равно  $\alpha n N_0$ . Число недиссоциированных молекул в растворе окажется равным  $(1 - \alpha)N_0$ , а общее число частиц в растворе электролита —  $\alpha n N_0 + (1 - \alpha)N_0$ . Так как коллигативные свойства растворов определяются числом растворенных частиц, то изотонический коэффициент, равный отношению экспериментальной величины к теоретически рассчитанной, будет описываться следующим выражением:

$$i = \frac{\alpha n N_0 + (1 - \alpha)N_0}{N_0} = \alpha n + 1 - \alpha \quad [24]$$

Иными словами, изотонический коэффициент показывает, во сколько раз число частиц в растворе больше числа растворенных молекул.

Поскольку число частиц в растворе электролита всегда не меньше, чем число растворенных молекул, то изотонический коэффициент должен быть не меньше единицы. Но это утверждение не всегда справедливо, и изотонический коэффициент может принимать значения меньше единицы\*.

Выразив из соотношения [24]  $\alpha$ , получим:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad [25]$$

В формулах для расчета понижения температуры замерзания [8], повышения температуры кипения [9] и осмотического давления [10] для электролитов появится изотонический коэффициент, и они примут следующий вид:

\*Это может быть связано с образованием ассоциатов.

пара смеси зависит от ее состава; как следствие этого, температура ее кипения также будет зависеть от состава жидкой смеси.

На рис. 6 представлено сечение фазовой диаграммы системы, образованной двумя жидкостями, смешивающимися друг с другом в любых соотношениях, при постоянном давлении. Нижняя кривая отражает зависимость температуры начала кипения от состава раствора. Верхняя кривая описывает изменение состава насыщенного пара с ростом температуры, или зависимость температуры начала конденсации пара от его состава.  $T_A$  и  $T_B$  — температуры кипения чистых компонентов А и В. Поскольку  $T_A < T_B$ , компонент А называют *низкокипящим* или *легколетучим*, а В — *высококипящим* или *труднолетучим*. Между этими кривыми располагается двухфазная область: раствор — насыщенный пар.

Рассмотрим процессы, протекающие при перегонке раствора, образованного двумя жидкостями, температуры кипения которых не сильно отличаются друг от друга. При нагревании раствора состава  $L_1$  давление насыщенного пара над ним возрастает до тех пор, пока не станет равным внешнему давлению. Это произойдет при температуре  $T_1$ , при которой раствор начинает кипеть. При этом состав пара станет равным  $V_1$ . Он обогащен легкокипящим компонентом А по сравнению с исходным раствором. Вследствие этого в растворе, находящемся в колбе для перегонки, увеличивается содержание компонента В.

Образовавшийся пар поступает в дефлегматор, представляющий собой вертикальный холодильник с большой охлаждающей поверхностью. Здесь пар конденсируется и начинает стекать обратно в колбу. Снизу этот стекающий раствор обогревается парами,

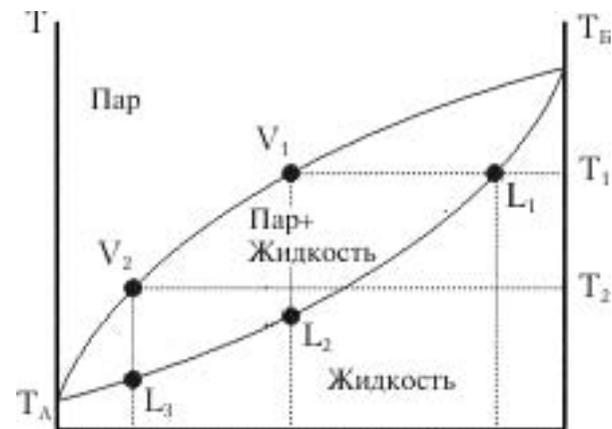


Рис.6. Фазовая диаграмма системы, образованной двумя жидкостями, смешивающимися друг с другом в любых соотношениях

температура которых выше температуры начала кипения сконденсированного раствора состава  $L_2$ . Этот раствор вновь закипает с образованием насыщенного пара, состав которого равен  $V_2$ . В паре компонент А будет содержаться еще в большем количестве. При достаточно высоком дефлегматоре описанный процесс будет повторяться многократно. В конце концов на выходе из дефлегматора образуется пар, содержащий только легкокипящий компонент, а в колбе после отгонки компонента А останется жидкий компонент В. Такая перегонка называется *фракционной*.

Выше была рассмотрена фазовая диаграмма, на которой линия зависимости температуры начала кипения от состава и линия состава насыщенного пара не имеют общих точек. Иными словами, состав насыщенного пара во всем интервале концентраций не равен составу равновесного с ним раствора.

На рис.7 приведены два варианта проекций фазовых диаграмм при постоянном давлении, на которых указанные выше зависимости имеют общую точку, в которой состав пара равен составу раствора. Это равенство уменьшает число степеней свободы на единицу, и по правилу фаз оно в этой точке становится равным нулю. Равенство числа степеней свободы нулю означает, что раствор данного состава кипит при постоянной температуре и называется азеотропноперегоняющимся составом или *азеотропом*.

Как видно из рис.7, приведенные фазовые диаграммы могут иметь как максимум, так и минимум на кривой зависимости температуры начала кипения раствора от состава. Составы, соответствующие этим точкам, называются азеотропом с максимумом или азеотропом с минимумом.

В случае, когда азеотроп имеет максимальную температуру кипения, он является труднолетучим составом относительно чистых компонентов. Поэтому из всех растворов, подвергающихся

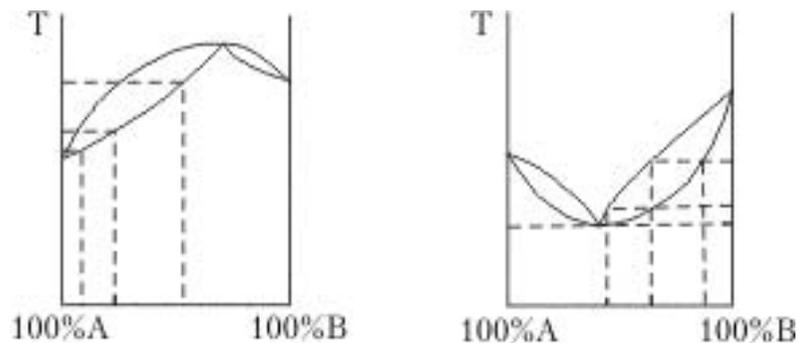


Рис. 7. Примеры фазовых диаграмм, имеющих азеотропы с максимум и минимумом температуры кипения.

ответственно равны  $n\alpha C$  и  $m\alpha C$ , а недиссоциированных молекул АВ —  $(1 - \alpha)C$ . Подставив эти значения в уравнение [20], получим:

$$K = \frac{(n\alpha C)^n (m\alpha C)^m}{(1 - \alpha)C} \quad [21]$$

Так как для слабых электролитов степень диссоциации не превышает 0,03, множитель  $(1 - \alpha)$  принять равным 1. Сократив на  $C$ , получим следующее уравнение:

$$K = n^n m^m \alpha^{n+m} C^{n+m-1} \quad [22]$$

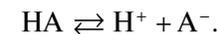
Выражение [22] связывает полную константу диссоциации электролита, который диссоциирует на  $n$  катионов и  $m$  анионов, со степенью диссоциации и концентрацией раствора. В простейшем случае, если электролит диссоциирует на два иона ( $n = 1$  и  $m = 1$ ), то уравнение [22] примет вид:

$$K = \alpha^2 C. \quad [23]$$

Это уравнение является математическим выражением *закона разведения Оствальда*.

**4. Температура.** При повышении температуры степень диссоциации увеличивается. Это происходит потому, что с повышением температуры увеличивается амплитуда колебания атомов в молекуле и связь между ними ослабевает. Одновременно увеличивается скорость движения молекул растворителя и их кинетическая энергия, что также способствует распаду молекул растворенного вещества на ионы за счет большего числа их столкновений с молекулами растворителя.

**5. Наличие в растворе одноименных ионов.** Добавление к раствору слабой кислоты ее соли или более сильной кислоты приводит к уменьшению степени диссоциации. Причину этого уменьшения легко объяснить, применив принцип Ле Шателье к равновесию:

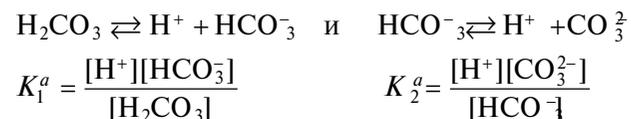


Увеличение концентрации любого из продуктов диссоциации приводит к сдвигу равновесия влево и увеличению концентрации непродиссоциировавших молекул кислоты. Это в свою очередь, согласно уравнению [19], означает уменьшение степени диссоциации.

### 2.1.2. Коллигативные свойства растворов электролитов

В разделе 1.5 были разобраны коллигативные свойства растворов неэлектролитов и указывалось на возможность использования их для определения молекулярных масс этих соединений. Попытки применения методов криоскопии и эбуллиоскопии к

два иона, а затем образовавшийся сложный анион или катион в свою очередь распадается на катион и другой анион и т. д. Каждая стадия характеризуется своей константой диссоциации, которые называются первой константой для первой стадии, второй для второй и т. д. Например:



Чаще дело имеют с этими константами и очень редко — с полными.

Уравнение [20] строго применимо только для идеальных растворов. При концентрациях электролитов, меньших или незначительно превышающих одномолярные, результаты расчетов с использованием констант диссоциации слабых электролитов отличаются от истинных значений незначительно.

### 2.1.1. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации

1. **Природа растворенного вещества.** Под природой растворенного вещества в данном случае подразумевают природу химической связи в молекулах растворенных веществ. Чем более полярна химическая связь, тем выше степень диссоциации. Вещества с ионной химической связью относятся к сильным электролитам. Ковалентной полярной связью обладают, как правило, средние и слабые электролиты.

2. **Природа растворителя.** Чем более полярна растворитель, тем выше степень диссоциации растворенного вещества. Мерой полярности молекул растворителя может служить величина их дипольного момента. Но полярность растворителя в целом лучше характеризует диэлектрическая постоянная, т. е. величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме. Если растворить хлороводород в воде и спирте, то в спирте степень диссоциации его меньше, поэтому кислотные свойства хлороводорода в спиртовом растворе будут выражены слабее.

3. **Концентрация растворенного вещества.** Увеличение содержания растворенного вещества в растворе приводит к уменьшению степени его диссоциации, так как молекула растворенного вещества будет взаимодействовать с меньшим количеством молекул растворителя. Пусть концентрация  $A_nB_m$  равна  $C$  моль/л, а степень диссоциации —  $\alpha$ . Тогда концентрации ионов  $A^+$  и  $B^-$  будут соот-

перегонке и лежащих слева и справа по составу от азеотропа, будут отгоняться чистые компоненты, и перегонка заканчивается получением раствора состава, равному составу азеотропа.

В случае систем с азеотропом с минимальной температурой кипения при перегонке растворов любого состава сначала отгоняется азеотропноперегоняющийся состав, а перегонка заканчивается отгонкой чистых компонентов А, если состав лежит слева от состава азеотропа, и В, если справа.

Состав азеотропа зависит от давления. Поэтому при увеличении или уменьшении давления состав азеотропа может смещаться к одному из компонентов. В конечном итоге температура точки максимума (или минимума) совпадет с температурой кипения одного из компонентов, и фазовая диаграмма примет вид диаграммы, представленной на рис.6.

# Электролитическая диссоциация

## 2.1. Явление электролитической диссоциации

При определении температур замерзания и кипения растворов различных неорганических солей и других веществ, имеющих ионное строение, выяснилось, что растворенное вещество изменяет температуры фазовых переходов в растворах значительно сильнее, чем это следовало из расчетов по формулам [8] и [9].

Кроме того, опыты по пропусканию электрического тока через растворы и расплавы солей показали, что эти растворы и расплавы являются достаточно хорошими проводниками. Все это говорит о том, что в растворах и расплавах образуются заряженные частицы. О существовании в растворе положительных и отрицательных ионов говорит тот факт, что при прохождении электрического тока через раствор (при электролизе) ионы разряжаются на разных электродах. Положительно заряженные ионы называются *катионами*, так как они разряжаются на отрицательно заряженном электроде — *катоде*, а отрицательно заряженные ионы — *анионами*. Анионы разряжаются на положительно заряженном электроде — *аноде*.

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, получили название *электролиты*, а вещества, не проводящие электрический ток в растворах и расплавах — *неэлектролиты*. Явление распада растворенного вещества на положительно и отрицательно заряженные ионы получило название *электролитической диссоциации*.

Явление электролитической диссоциации объясняется тем, что взаимодействие полярных молекул растворителя с молекулами растворенного вещества с полярной связью, например, хлоридом водорода, приводит к ослаблению связи между атомами, образующими молекулы вещества, и их распаду на ионы (см. рис. 8). Ионная кристаллическая решетка разрушается полярными молекулами растворителя за счет электростатического взаимо-

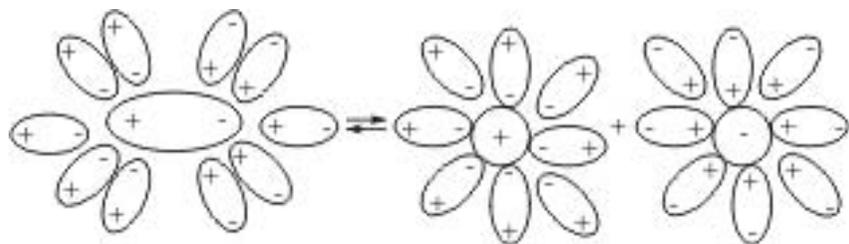


Рис.8. Схема диссоциации полярной молекулы в растворе на ионы

действия с ионами, из которых построены твердые соли. Т.е. растворение ионного кристалла всегда сопровождается электролитической диссоциацией.

Количественно процесс электролитической диссоциации характеризуется двумя величинами: как обратимый равновесный процесс константой равновесия, которая называется *константой электролитической диссоциации*, и *степенью диссоциации*.

**Степень электролитической диссоциации показывает, какая доля молекул данного вещества распалась на ионы в растворе.**

$$\alpha = N/N_0, \quad [19]$$

где  $\alpha$  — степень электролитической диссоциации,  $N_0$  — число растворенных молекул, а  $N$  — число молекул, распавшихся на ионы. Величина  $\alpha$  может быть выражена в процентах, для чего ее умножают на сто.

По величине степени диссоциации все электролиты разделяются на три группы: сильные, средние и слабые.

Если  $\alpha$  имеет значения  $\leq 1$ , но  $> 0,3$ , то такие электролиты называют сильными электролитами. К сильным электролитам относится большинство солей, щелочей и многие неорганические кислоты.

У средних электролитов значение степени диссоциации лежит в пределах  $0,3 \geq \alpha > 0,03$ . Примером такого электролита может служить ортофосфорная кислота.

К слабым электролитам относятся соединения, имеющие степень диссоциации меньше 0,03. Слабыми электролитами являются органические кислоты и основания. Слабыми электролитами могут быть и неорганические соединения. Это основания многозарядных катионов, заряд которых больше двух, некоторые кислоты, а также некоторые соли, такие как хлорид и цианид ртути (II), роданид железа (III) и иодид кадмия.

Поскольку процесс электролитической диссоциации является равновесным процессом и его можно в общем случае описать уравнением:



то можно применить к нему закон действующих масс и записать для этого равновесия соответствующую константу:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]} \quad [20]$$

Выражение [20] является полной константой диссоциации. На самом же деле диссоциация молекул электролита происходит ступенчато по стадиям, когда молекула диссоциирует сначала на