

# В.И. ТРУСОВ

## «Общая химия»

### Конспект лекций 1 семестра

Лекция 1 Введение. Основные понятия и законы

Конспект предназначен для студентов специальности 280202 – инженерная защита окружающей среды.

Рекомендуемая литература:

А.Б. Никольский, А.В. Суворов «Общая химия». Издания всех лет.

Читаемый курс «Химия» для экологов является ключевой дисциплиной, поскольку на химии основаны природоохранные технологии. Курс включает 5 семестров обучения. В первом семестре рассматриваются теоретические положения современной химии: фундаментальные химические законы, химическая термодинамика и кинетика, теория растворов, строение вещества, комплексные соединения, периодический закон и обзор свойств элементов и их главных неорганических соединений. Во втором семестре основное внимание уделено органической химии, но в часы лабораторных занятий будет продолжено изучение неорганической химии. На втором курсе изучается аналитическая, физическая и коллоидная химия (3, 4 семестры). Дополнительно введен спецкурс «Электрохимические процессы и технологии в защите окружающей среды». В шестом семестре читаются «Физико-химические методы анализа» и «Радиохимия». В дальнейшем кафедра химии читает еще общепрофессиональные дисциплины, такие как «Основы токсикологии» и «Процессы и аппараты защиты окружающей среды (гидросфера)». На кафедре также выполняются и дипломные работы на пятом курсе.

Среди этих химических дисциплин роль фундамента выполняет именно общая химия. «Общая» означает общую теорию химии. Начнем с основных понятий и законов химии.

**Молекула** – наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и обладающая химическими свойствами данного вещества. Химические свойства одной молекулы и вещества совпадают, в отличие от физических свойств. Нельзя говорить о температуре кипения одной молекулы кислорода.

**Атомная единица массы** - 1/12 часть массы атома углерода. В этих относительных единицах выражают массу атомов и молекул. Масса молекулы в а.е.м. называется **молекулярной массой**, а масса атома – **атомной массой**. Химической единицей массы вещества является моль.

**Моль** – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и т.п.), сколько содержится атомов в 12г углерода. Число этих атомов есть число Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

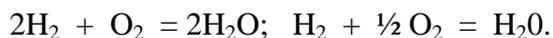
Например, молекулярная масса водорода  $H_2$  составляет 2а.е.м., а масса моля 2г/моль. Масса одного моля называется **молярной массой**. Численно она совпадает с молекулярной массой. В зависимости от количества вещества пользуются соответствующей единицей массы: 2кг  $H_2$  = 1кмоль, 2мг  $H_2$  = 1ммоль и т.д.

Понятие молекулы ввел Авогадро, он первый обратил внимание, что молекулы большинства газов двухатомны  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и т.д. **В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится равное число молекул** – это закон Авогадро. Молекул, а не атомов. В моле любого вещества содержится одинаковое число молекул, равное  $N_A$ , следовательно объем моля газа (**молярный объем**) должен быть величиной постоянной:

$V_{\text{моля газа}} = 22,4 \text{ л}$ , при нормальных условиях (н.у).  $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.}$  Это следствие из закона Авогадро. С объемом нужно обращаться аккуратно. 22,4л – это в случае выражения молярной массы в граммах. 2г водорода занимают при н.у объем 22,4л. 2мг водорода занимают объем 22,4мл, а 2кг соответственно 22,4м<sup>3</sup>.

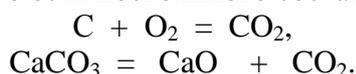
В химии чаще применяются **стандартные условия**:  $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ , а давление то же. Все стандартные величины, величины обозначаются верхним индексом «о», например  $H^o, S^o$ .

Коэффициенты в уравнении химической реакции могут означать число реагирующих молекул веществ или их числа молей:



2 моля (молекулы)  $\text{H}_2$  + 1 моль (молекула)  $\text{O}_2$  = 2 моля (молекулы)  $\text{H}_2\text{O}$

$2 \cdot 2\text{г} + 32\text{г} = 2 \cdot 18\text{г}$ . При использовании дробных коэффициентов речь идет только о числах молей. **Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате этой реакции** – закон сохранения массы веществ. При этом, каким бы способом мы ни получали воду, ее состав всегда будет тем же. Молекула воды состоит из атомов водорода и кислорода (качественный состав). На один атом кислорода приходится два атома водорода (количественный состав). **Все химические соединения имеют постоянный качественный и количественный состав независимо от способа их получения** – это знаменитый закон постоянства состава, на нем основана химия подавляющего большинства соединений стехиометрического, то есть постоянного состава.

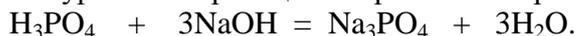


Всегда углекислый газ представляет собой молекулу из атома углерода и двух атомов кислорода. Невыполнение закона возможно только в твердых телах, известны так называемые **фазы переменного состава**, например в системе титан – кислород:  $\text{TiO}_{1,8-2,2}$ .

На этом законе основаны стехиометрические расчеты по уравнениям химических реакций. Они достаточно просты, если в системе протекает только одна химическая реакция. В других случаях необходимо разобраться с химизмом процессов.

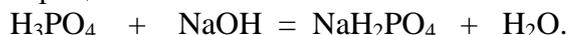
*Например*, к одному молю фосфорной кислоты добавили 2,5 моля гидроксида натрия. Необходимо найти массу образовавшегося тринатрийфосфата.

Казалось бы, требуется уравнение реакции и простейший расчет по нему:

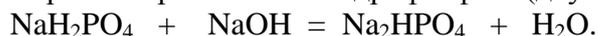


Для протекания этой реакции необходимо 3 моля гидроксида натрия на 1 моль кислоты, а по условию задачи щелочи всего 2,5 моля, то есть она в недостатке и расчет по данному уравнению даст ошибочный результат.

Рассмотрим все возможные процессы:



При образовании дигидрофосфата натрия из одного моля кислоты и 2,5 молей щелочи образуется один моль соли. Расчет ведем по веществу, находящемуся в недостатке, то есть по кислоте. При этом  $2,5 - 1 = 1,5$  моля щелочи останутся в избытке. Далее дигидрофосфат реагирует с гидроксидом натрия с образованием гидрофосфата (двухзамещенного фосфата):



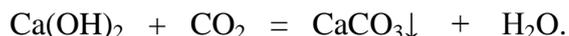
Этой соли образуется также один моль, щелочь по прежнему в избытке:  $1,5 - 1 = 0,5$  моля.

Наконец, при реакции с оставшейся щелочью образуется трехзамещенный фосфат:



В отличие от предыдущих реакций, здесь в недостатке гидроксид натрия (0,5 моля), следовательно, тринатрийфосфата образуется 0,5 моля. Молярная масса соли  $M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 164\text{г/моль}$ . Ответ задачи – 82г тринатрийфосфата.

*Второй пример*. К 1 молю гидроксида кальция добавили 5 молей углекислого газа. Сколько образовалось при этом карбоната кальция? Согласно стехиометрии реакции на один моль гидроксида кальция требуется также один моль углекислого газа с образованием одного моля карбоната кальция:



Углекислый газ дан в большом избытке по отношению к этой реакции. Это обстоятельство и приводит совсем к иному результату. В условиях избытка  $\text{CO}_2$  образуется растворимая кислая соль – гидрокарбонат кальция:



Средней соли просто не останется, она полностью растворится, углекислый газ дан в избытке по отношению и к этой реакции.

*Третий пример*. В три сосуда со щелочью поместили одинаковые по массе кусочки цинка, алюминия и кремния. Где больше выделится водорода?

Представьте себе, нужно составить три уравнения реакции, правильно подобрать коэффициенты. А дальше массы металлов не даны, необходимо задать некоторую массу,

допустим 1г, а затем три раза считать объем выделившегося водорода! Так в химии не поступают, это решение задачи «в лоб». Дело в том, что еще до того, как стали известны и привычны понятия моль, валентность, атомная, молекулярная масса, молярный объем, химики умели проводить процесс таким образом, чтобы ни одно из веществ не оставалось в избытке. Например, если к 8г кислорода добавить 1г водорода, получится вода и ничего больше. Или 28г железа прореагируют без остатка с 16г серы и образуют при этом сульфид железа FeS. Такие массы веществ называли паями, эквивалентами. Эквивалентный – значит равноценный. Один из основных законов химии – это **закон эквивалентов**. С помощью этого закона упрощаются расчеты химических реакций. Не нужно составлять уравнение, не нужно подбирать коэффициенты, задача про объем водорода решается буквально в уме, расчеты просто не требуются.

**Эквивалентом элемента (Э)** называют такое его весовое количество, которое реагирует без остатка с одним граммом водорода.

$$\text{Э} = A/V,$$

Где А – атомная масса элемента, а В – его валентность. Для водорода получаем  $1/1 = 1$  г/моль, для кислорода  $16/2 = 8$  г/моль и т.д. Иными словами, мы приводим атомную массу элемента к одному атому одновалентного водорода, или молярную массу к молю атомов водорода 1г. Масса одного эквивалента называется **эквивалентной массой**, а его объем – **эквивалентным объемом**. Молярная масса водорода 2г/моль, объем составит 22,4л. Эквивалентная масса 1г, поэтому объем эквивалента получается  $V^3 = 11,2$ л. Для кислорода молярная масса 32г/моль, а эквивалентная в четыре раза меньше – 8г/моль, поэтому эквивалентный объем составит  $V^3 = 5,6$ л. Эквивалент – понятие относительное, элемент может иметь различные значения в зависимости от валентности. Для двухвалентной серы  $\text{Э}_S = 32/2 = 16$ г/моль, а для двухвалентного железа  $\text{Э}_{Fe} = 56/2 = 28$ г/моль, поэтому такие весовые количества являются эквивалентными при образовании сульфида FeS. Химические эквиваленты цинка, алюминия и кремния составят соответственно:  $\text{Э}_{Zn} = 65/2 = 32,5$ г/моль,  $\text{Э}_{Al} = 27/3 = 9$ г/моль,  $\text{Э}_{Si} = 28/4 = 7$ г/моль и т.д.

Закон эквивалентов формулируется следующим образом – **Химические вещества реагируют в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам (или в эквивалентных количествах)**. Соотношение масс пропорционально соотношению эквивалентов:

$$m_1/m_2 = \text{Э}_1/\text{Э}_2.$$

Пропорцию можно записать и в другом виде:

$$m_1/\text{Э}_1 = m_2/\text{Э}_2 = \text{const}.$$

Отношение массы к молярной массе есть число молей ( $v=m/M$ ), в нашем случае речь идет об отношении массы к эквивалентной массе, то есть о числе эквивалентов. Оно постоянно в химической реакции. Если одно вещество взято в количестве одного эквивалента, то всех других требуется или образуется в результате реакции тоже по одному эквиваленту. В этом и состоит смысл приведения к 1г водорода, коэффициенты реакции не нужны, и само уравнение тоже можно не составлять. Нужно лишь знать второе вещество, количество которого рассчитывается по закону эквивалентов. Если известно количество одного из веществ, все другие определяются автоматически. Следует обратить также внимание, что отношение массы к эквивалентной массе (число эквивалентов) есть величина безразмерная. Единицы измерения могут быть любыми, не требуется производить лишние перерасчеты. Возвращаемся к задаче о количестве выделившегося водорода. Химические эквиваленты цинка, алюминия и кремния известны. Пусть масса металлов равна  $m$ г. Числа эквивалентов металлов составят:

$$m_{Si}/7 > m_{Al}/9 > m_{Zn}/32,5.$$

Число эквивалентов максимально у кремния, значит и число эквивалентов водорода будет в этом случае максимально. Ответ задачи – кремний. Можно, конечно, обосновать и более строго, если записать выражение для закона эквивалентов:

$$m_{\text{металла}}/V_{H_2} = \text{Э}_{\text{металла}}/11,2, \text{ отсюда}$$

$$V_{H_2} = m_{\text{металла}} \cdot 11,2 / \text{Э}_{\text{металла}}.$$

Остается только подставить в знаменатель значения эквивалентов металлов и получить

максимум для кремния.

Понятие химического эквивалента применимо и к сложным веществам. Любой оксид состоит из элемента, его образующего и кислорода. Эквивалент оксида равен сумме эквивалента этого элемента и кислорода:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_{\text{элемента}} + 8.$$

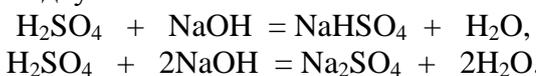
Для нахождения химического эквивалента кислоты необходимо ее молярную массу разделить на основность (привести к одному атому водорода):

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{Основность кислоты. Аналогично для гидроксида:}$$

$$\mathcal{E}_{\text{гидроксида}} = M_{\text{гидроксида}} / \text{Кислотность гидроксида.}$$

Кислотность гидроксида – число его гидроксильных групп.

Для нахождения эквивалента соли молярную массу делят на число атомов металла и его валентность, то есть приводят к одному атому одновалентного металла. Например, химический эквивалент NaCl равен ее молярной массе, поскольку кислота одноосновна. Химический эквивалент сульфата алюминия в шесть раз меньше молярной массы:  $\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = M / 2 \cdot 3$  и т.д. Необходимо, конечно, учитывать основность кислоты в конкретной реакции, если она может быть разной. Например, при взаимодействии серной кислоты с гидроксидом натрия возможно образование двух типов солей:



В первой реакции кислота одноосновна, только один атом водорода замещается на металл. Эквивалент кислоты равен ее молярной массе. Во второй реакции кислота двухосновна, ее эквивалент в два раза меньше молярной массы.

В окислительно-восстановительных реакциях для нахождения химического эквивалента молярную массу делят на число электронов, которые присоединяет окислитель или отдает восстановитель, опять же речь идет о приведении к одному атому водорода, который может отдавать или присоединять только один электрон.

## *Лекция 2. Классификация химических реакций*

Химические вещества способны проявлять различные свойства. Главным образом выделяют их способность быть кислотой (или основанием), а также окислителем или восстановителем. Химические реакции удобно классифицировать по параметру, называемому степенью окисления.

**Степень окисления (СО) элемента в молекуле сложного вещества – величина заряда на его атоме в предположении, что все связи в молекуле чисто ионные.**

Например, ионное соединение NaCl, в узлах кристаллической решетки поваренной соли находятся катионы натрия и анионы хлора –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . В целом заряд нулевой:  $+1 - 1 = 0$ ,  $\sum \text{СО} = 0$ . Степень окисления натрия **+1** и степень окисления хлора **-1** имеют физический смысл, эти величины совпадают с реальными зарядами ионов в молекуле. Может быть и не так. Молекула воды – структура ковалентная, там нет ионов, но мы считаем, что атом водорода отдает свой электрон кислороду, на водороде как бы заряд **+1**, а на атоме кислорода **-2**. Степени окисления не имеют физического смысла.

СО простого вещества  $\equiv 0$ , степень окисления положена равной нулю по смыслу, в простом веществе не может быть разделения зарядов. Для нахождения степени окисления элемента в сложном веществе исходят из известных элементов и учитывают суммарный нулевой заряд молекулы в целом. Например, степень окисления хрома в молекуле дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :  $(+1 \cdot 2 - 2 \cdot 7) + 2 \cdot \text{СО}_{\text{Cr}} = 0$   
 $\text{СО}_{\text{Cr}} = +6$ . Рассмотрим возможные степени окисления некоторых неметаллов и металлов. Представим сами состояния и соответствующие примеры молекулярных форм в виде ступеней (плеяд форм по степеням окисления)

Слева – степени окисления, справа – пример молекулярной формы. Жирным шрифтом выделено наиболее устойчивое, характерное состояние элемента.

*Водород*  
 +1 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>O  
 0 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>  
 -1 \_\_\_\_\_ NaH (гидриды)

*Кислород*  
 +2 \_\_\_\_\_ F<sub>2</sub>O  
 0 \_\_\_\_\_ O<sub>2</sub>  
 -1 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (пероксиды)  
 -2 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>O

*Хлор*  
 +7 \_\_\_\_\_ HClO<sub>4</sub>  
 +5 \_\_\_\_\_ HClO<sub>3</sub>  
 +3 \_\_\_\_\_ HClO<sub>2</sub>  
 +1 \_\_\_\_\_ HClO  
 0 \_\_\_\_\_ Cl<sub>2</sub>  
 -1 \_\_\_\_\_ HCl

*Азот*  
 +5 \_\_\_\_\_ HNO<sub>3</sub>  
 +4 \_\_\_\_\_ NO<sub>2</sub>  
 +3 \_\_\_\_\_ HNO<sub>2</sub>  
 +2 \_\_\_\_\_ NO  
 +1 \_\_\_\_\_ N<sub>2</sub>O  
 0 \_\_\_\_\_ N<sub>2</sub>  
 -3 \_\_\_\_\_ NH<sub>3</sub>

*Сера*  
 +6 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 +4 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  
 0 \_\_\_\_\_ S  
 -2 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>S

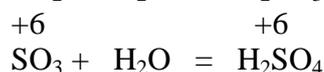
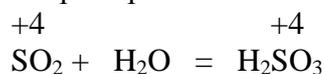
*Железо*  
 +6 \_\_\_\_\_ Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>  
 +3 \_\_\_\_\_ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 +2 \_\_\_\_\_ FeO  
 0 \_\_\_\_\_ Fe

*Хром*  
 +6 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>  
 +3 \_\_\_\_\_ Cr(OH)<sub>3</sub>  
 +2 \_\_\_\_\_ CrO  
 0 \_\_\_\_\_ Cr

*Марганец*  
 +7 \_\_\_\_\_ HMnO<sub>4</sub>  
 +6 \_\_\_\_\_ H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
 +4 \_\_\_\_\_ MnO<sub>2</sub>  
 +2 \_\_\_\_\_ Mn(OH)<sub>2</sub>  
 0 \_\_\_\_\_ Mn.

Водород – восстановитель, в большинстве соединений устойчив в состоянии **+1**. Кислород – сильный окислитель, переходит в самое характерное состояние **-2**. Все кислородные соединения хлора в положительных степенях окисления неустойчивы, взрывают, реакции направлены в наиболее устойчивую форму хлора **-1**. Молекулярный азот N<sub>2</sub> является практически инертным газом, не вступает в реакции, это самая устойчивая форма азота.

Первый тип химических процессов называется **реакциями кислотно-основными**. В таких реакциях степени окисления всех элементов остаются без изменения, **CO=const**, например:



Это достаточно простые реакции нейтрализации, оксид + оксид, оксид + кислота, соль + соль (обмен), соль + вода (гидролиз) др. Свойство вещества быть кислотой – одно из важнейших. Какие же вещества называют в химии кислотами?

Общие свойства кислот: 1) кислый вкус; 2) обнаружение индикаторами; 3)нейтрализация щелочами; 4) выделение водорода с металлами.

Общие свойства оснований: 1) горький вкус; 2) нейтрализация кислотами; 3)мыльные на ощупь; 4) обнаружение индикаторами.

Представим фрагмент молекулы ...Э – О – Н. Возможны три варианта:

**1.** Э = Cl, S, N. ...S – О – Н → ...S – О<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>. Это диссоциация по кислотному типу с отщеплением в водном растворе ионов водорода. Кислоты различают одно- и многоосновные. Основность – число атомов водорода, способных замещаться на металл. Речь идет не о всех атомах водорода, например уксусная кислота CH<sub>3</sub>COOH одноосновна,

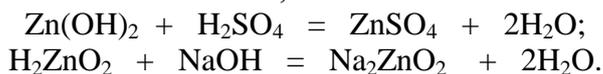
способна отщеплять в водном растворе только один атом водорода гидроксильной группы. Остальные атомы водорода метильной группы прочно связаны ковалентными связями с углеродом и не могут диссоциировать, проявлять кислотные свойства.

2. Э = Na, K, Ca  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ . Диссоциация в водном растворе по типу типичного основания с отщеплением гидроксил-иона.

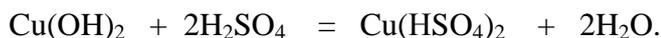
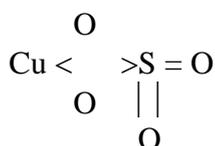
3. Э = Al, Zn, Sn, Pb. Возможна диссоциация как по типу кислоты, так и основания, оба процесса равновероятны, так как степень поляризации связей металл-кислород и кислород-водород примерно одинакова. В предыдущих случаях происходил разрыв более полярной связи с большей долей ионности.



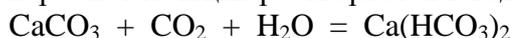
Такие основания называются амфотерными, для них характерно двойственное поведение: с кислотами они проявляют основные свойства, а с основаниями – кислотные свойства:



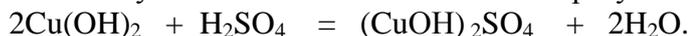
Продуктами взаимодействия кислот и оснований являются соли. При полном замещении атомов водорода кислоты на металл получают средние или нормальные соли:



Гидросульфат меди – кислая соль, образуется в условиях избытка кислоты. Эти соли лучше растворяются в воде, чем средние, так например нерастворимый карбонат кальция растворяется в воде, насыщенной углекислым газом:



В условиях избытка основания образуются нерастворимые в воде основные соли:



Гидроксосульфат меди



→→→ при добавлении серной кислоты

←←← при добавлении гидроксида меди.

Вторым типом химических процессов являются более сложные реакции с изменением степеней окисления, они называются **окислительно-восстановительными**. Окисление – отдача электронов, в процессе восстановления окислителя степень его окисления должна всегда уменьшаться:

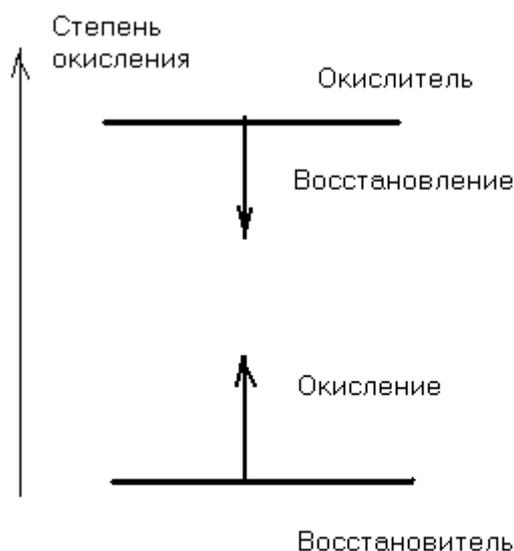


Рис.2.1 Направленность изменения степеней окисления.

*Степень окисления восстановителя в процессе окисления должна всегда расти.*

**Сильные окислители:**  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $HClO$  –  $HClO_4$ ,  $H_2O_2$ , пероксиды металлов,  $H_2SO_{4\text{конц}}$ ,  $HNO_3$ ,  $PbO_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KBiO_3$ . Из простых веществ это самый сильный фтор, хлор, кислород. Все кислородные соединения галогенов в положительных степенях окисления. Пероксиды со степенью окисления кислорода минус один. Крепкая серная кислота за счет серы плюс шесть. Азотная кислота проявляет сильные окислительные свойства в любых концентрациях за счет атома азота плюс пять. Высшие степени окисления свинца (+4), хрома (+6), марганца (+7), висмута (+5) – сильнейшие окислители

**Сильные восстановители:** углеводороды, альдегиды, активные металлы,  $H_2$ ,  $C$ ,  $CO$ ,  $CrO$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $NaN$ . Из простых веществ это водород, углерод (кокс) и активные металлы (щелочные, щелочноземельные, алюминий и др.). Металлические свойства связаны прежде всего со способностью элемента легко отдавать электроны, то есть быть активным восстановителем. Углерод и хром в состоянии +2, бромисто- и иодистоводородные кислоты в степени окисления минус один, сера (-2), азот (-3), фосфор (-3) и водород (-1) в низших степенях окисления. Из органических веществ все виды углеводородных топлив, способных легко окисляться, то есть гореть с выделением тепла, а также альдегиды.

Различают три типа окислительно-восстановительных процессов:

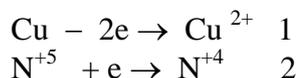
a) межмолекулярные реакции.



Есть молекула окислитель (хлор) и молекула восстановитель (железо), происходит перенос электронов от восстановителя на окислитель. Электроны не исчезают и не берутся извне, поэтому число отдаваемых электронов равно числу присоединяемых, «два» и «три» есть окислительно-восстановительные коэффициенты уравнения реакции. Таким путем могут быть подобраны коэффициенты любой, самой сложной реакции (электронный метод).

Другой пример взаимодействия азотной кислоты с металлической медью. Азотная кислота выполняет роль окислителя, в реакциях с металлами образуются различные продукты ее восстановления (азота +5), это зависит от ряда факторов (температуры, концентрации кислоты, активности металла), очень часто выделяется бурый газ диоксид азота:





Азотная кислота не только окислитель, она выполняет также роль кислоты, для связывания меди в соль – нитрат. Никакие другие соединения меди +2 (оксид, гидроксид меди) невозможны, они все в среде кислоты образуют нейтральную соль – нитрат меди.

*б) внутримолекулярные реакции.*

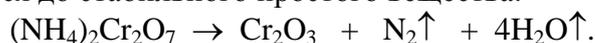
Окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле, например в молекуле калиевой селитры есть сильный окислитель азот +5, а атом кислорода в состоянии –2 может выполнить роль восстановителя, калий +1 может быть исключен из предполагаемых восстановителей, поскольку он не может в принципе окисляться, у его не бывает степени окисления более +1:



Аналогично при нагревании разлагается бертолетова соль. Хлор переходит в свое самое устойчивое состояние –1:

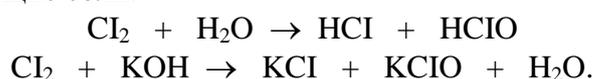


Дихромат аммония разлагается исключительно легко. В составе этой молекулы есть одновременно сильнейший окислитель хром +6 и очень сильный восстановитель азот –3. Достаточно поднести спичку и начинается бурное, вулканообразное разложение соли с выделением тепла и газов. Хром восстанавливается до своего устойчивого состояния +3, аммиачный азот окисляется до стабильного простого вещества:



*в) реакции диспропорционирования по степеням окисления (самоокисления-самовосстановления).*

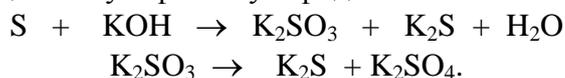
Атом одного и того же элемента окисляется и восстанавливается одновременно. Для этого необходимо, чтобы он находился в промежуточной степени окисления, она могла бы повышаться и понижаться одновременно, то есть расщепляться. Один из продуктов реакции должен быть достаточно устойчивым веществом. Например, молекулярный хлор при растворении в воде повышает степень окисления до +1 и понижает до –1 с образованием хлорноватистой соляной кислот. Лучше такие реакции протекают в растворах щелочей, тогда образуются соответствующие соли:



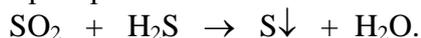
В горячей щелочи реакция протекает глубже, хлор окисляется до состояния +5 с образованием бертолетовой соли:



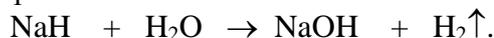
Сера при нагревании также диспропорционирует с образованием сульфита и сульфида, сера +4(сульфит) может переходить в сульфат и сульфид:



Рассмотрим несколько других, в т.ч. более сложных примеров межмолекулярных реакций. При смешивании сероводорода с сернистым газом образуется свободная сера. Окислитель и восстановитель – сера в различных степенях окисления:

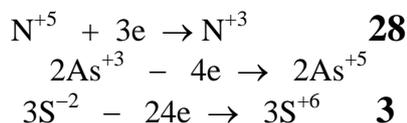


Гидрид натрия в воде выделяет газообразный водород. Водород –1 – сильнейший окислитель, а водород воды +1 выполняет роль окислителя:

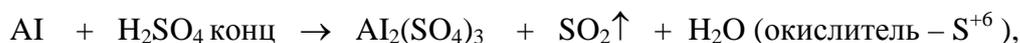


Азотная кислота окисляет все, что только может окислиться, например в реакции с сульфидом мышьяка сульфидная сера –2 окисляется до высшего состояния +6 (серная кислота), а мышьяк +3 переходит в +5 (мышьяковая кислота), сама азотная кислота при этом восстанавливается до оксида азота. Всего в реакции отдается 28 электронов, а присоединяется только 3:

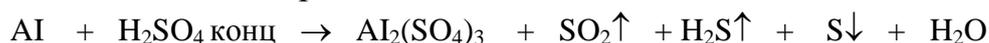




В зависимости от условий протекания реакции взаимодействия серной кислоты с металлическим алюминием (температура, концентрация кислоты, состояние поверхности металла) могут быть получены разные продукты, или даже сложные смеси в жестких неуправляемых условиях:



Т



Если взять для реакции с крепкой кипящей кислотой алюминиевую пудру с громадной удельной поверхностью (десятки квадратных метров в одном грамме), скорость реакции на такой поверхности многократно возрастет и неминуемо прогремит мощный взрыв:



Многие химические реакции как раз относятся к разряду сложных окислительно-восстановительных процессов. Для предсказания направления таких реакций, ожидаемых продуктов и т.п. требуется проведение специальных исследований.

### *Лекция 3. Необходимое условие реакции*

Рассмотрим теперь общие закономерности реакции. *Под химической системой* понимают тело или группу тел, мысленно изолированных от окружающей среды. Однородная система называется **гомогенной**, система, содержащая поверхности, отделяющие части с различными свойствами, называется **гетерогенной**. Совокупность гомогенных частей системы называется **фазой**. Обозначение фаз веществ в реакции: [ ] – твердая фаза; { } – жидкая фаза; ( ) – газовая фаза.

Важнейший признак химической реакции – тепловые изменения.  $\Delta Q > 0$  означает выделение тепла, экзотермическую реакцию,  $\Delta Q < 0$  – поглощение тепла, эндотермическую реакцию. Наблюдатель – в окружающей среде, которая получает тепло, поэтому «+». В химии принято рассматривать процесс с точки зрения системы. Процесс при постоянном объеме системы называется **изохорным**, а при постоянном давлении – **изобарным**.

Тепловой эффект химической реакции в изобарных условиях с противоположным знаком называется изменением **энтальпии**:

$$-(\Delta Q)_{p=\text{const}} = \Delta H$$

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

U – внутренняя энергия системы, P, V – давление и объем

Закон Лавуазье-Лапласа. Тепловой эффект прямой реакции равен с противоположным знаком эффекту обратной реакции.

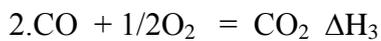
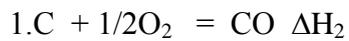
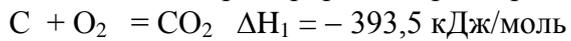
Закон Н.Гесса (1840г.) Тепловой эффект зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



Рис.3.1 Функция состояния системы

Внутренняя энергия – функция состояния системы, не зависит от пути перехода из состояния 1 в состояние 2. Гесс доказал, что и тепловой эффект реакции обладает тем же свойством. Например, рассмотрим процесс горения углерода.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

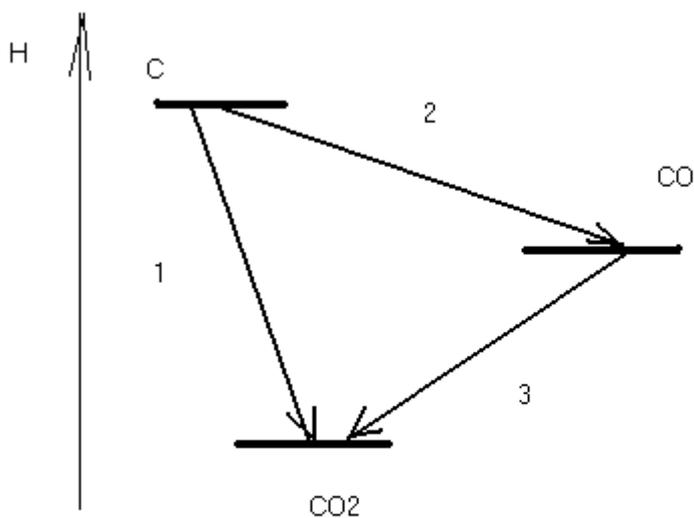
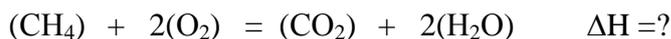


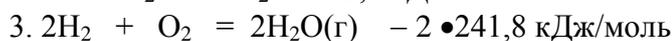
Рис.3.2 Иллюстрация закона Гесса

Свойство независимости теплового эффекта от пути процесса может быть

использовано для определения  $\Delta H$  любой реакции расчетным путем, например, вычислим тепловой эффект горения метана:



Все сложные вещества составлены из простых. Разрушим исходное сложное вещество (метан) на составные части, а затем образуем из простых тел требуемые продукты реакции (углекислый газ и вода). Представим себе следующие мысленные промежуточные стадии реакции:



Искомый тепловой эффект равен сумме эффектов промежуточных стадий:

$$\Delta H = (+ 74,85 - 393,5 - 2 \cdot 241,8) \text{ кДж.}$$

Тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых тел называется **стандартной энтальпией образования**. Это табличные данные, важнейшая характеристика любого сложного вещества.

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}} (\text{простого вещества}) \equiv 0$$

$\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = - 393,5 \text{ кДж/моль}$  и так далее. Как правило, при образовании сложного вещества из простых тел тепло выделяется, эндотермические соединения неустойчивы (табл.3.1).

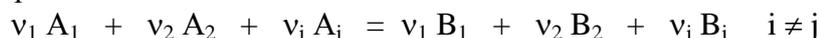
Таблица 3.1

*Термодинамические характеристики некоторых веществ при стандартных условиях  
( $T=298\text{K}$ ,  $P= 760 \text{ мм рт.ст}$ )*

Вещество	Состояние	$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/моль•К	Вещество	Состояние	$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/моль•К
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Тв	-1675	50,94	$\text{H}_2$	Газ	0	130,6
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Тв	-3434	239,2	$\text{H}_2\text{O}$	Газ	-241,84	188,74
$\text{C}$	Тв (графит)	0	5,74	$\text{H}_2\text{O}$	Жидк	-285,84	69,96
$\text{CO}$	Газ	-110,5	197,4	$\text{H}_2\text{O}_2$	Жидк	81,35	75,91
$\text{CO}_2$	Газ	-393,5	213,6	$\text{I}_2$	Тв	0	116,6
$\text{CS}_2$	Газ	115,3	237,8	$\text{HI}$	Газ	25,94	206,3
$\text{CH}_4$	Газ	-74,85	186,19	$\text{MgO}$	Тв	-601,24	26,94
$\text{C}_2\text{H}_2$	Газ	226,75	200,8	$\text{Mn}$	Тв	0	31,7
$\text{C}_2\text{H}_4$	Газ	52,28	219,4	$\text{MnCl}_2$	Тв	-482,0	117,0
$\text{C}_2\text{H}_6$	Газ	-84,67	229,5	$\text{N}_2$	Газ	0	191,5
$\text{C}_3\text{H}_8$	Газ	-103,9	269,9	$\text{NO}$	Газ	90,37	210,62
$\text{CH}_3\text{OH}$	Жидк	-238,7	126,7	$\text{NO}_2$	Газ	33,89	240,45
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Жидк	-277,5	-	$\text{N}_2\text{O}_4$	Газ	9,37	304,3
$\text{CaO}$	Тв	-635,1	39,7	$\text{NH}_3$	Газ	-45,98	192,28
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Тв	-986,5	83,4	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Тв	-315,39	94,5
$\text{Cl}_2$	Газ	0	223,0	$\text{O}_2$	Газ	0	205,03

HCl	Газ	-92,31	186,7	SO <sub>2</sub>	Газ	-297,78	248,29
Fe	Тв	0	27,56	SO <sub>3</sub>	Газ	-395,01	255,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тв	-821,32	89,96	SiO <sub>2</sub>	Тв (кварц)	-859,3	42,09
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Тв	-1117,7	151,46	H <sub>2</sub> S	Газ	-20,06	205,45

Для любой реакции



следствие из закона Гесса может быть представлено в виде:

$$\Delta H = \sum_j v_j \Delta H_{Bj}^{\circ} - \sum_i v_i \Delta H_{Ai}^{\circ}$$

Границы применимости закона Гесса могут быть получены при обсуждении постулатов (начал) термодинамики, запрещающих так называемые «вечные» двигатели. Первое начало представляет собой закон сохранения энергии для процессов с участием тепловой формы энергии. Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  может быть выражено тепловым эффектом, механической и всеми другими видами работы:

$$\Delta U = \Delta Q - A_{\text{мех}} + \sum A_i$$

$A_{\text{мех}} = P\Delta V$ , и при отсутствии всех видов работы кроме механической получаем:

$$\Delta U = \Delta Q - P\Delta V$$

а)  $V=\text{const}$   $\Delta U = \Delta Q$ , то есть тепловой эффект представляет собой изменение внутренней энергии системы, является тем самым функцией состояния системы.

б)  $P=\text{const}$   $\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV) = \Delta H$ , в изобарных условиях тепловой эффект есть изменение энтальпии, тоже функции состояния.

При добавлении других видов работы, например, электрической, приведенные рассуждения несправедливы и тепловой эффект будет сильно зависеть от пути реакции. Окислительно-восстановительный процесс может быть реализован химически или электрохимически в топливном элементе, тепловой эффект при этом не только способен изменить значение, но и даже знак.

Вопрос о направленности реакции решается в рамках второго постулата термодинамики, согласно которому запрещено полное, без потерь превращение тепла в работу. Перенос тепла возможен только от горячего к холодному, не наоборот:

$$\Delta H = \Delta G + (\Delta H)'$$

где  $\Delta G$  – полезное тепло, изменение **энергии Гиббса**, а второй член – неизбежные потери тепла. Показано, что это «бесполезное» тепло связано с изменением функции состояния системы, называемой **энтропией**.

$$(\Delta H)' = T \Delta S$$

Энтропия ( $S$ ) – мера неупорядоченности (беспорядка) системы.

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

Понятие «беспорядок» строго определяется в статистической термодинамике и связывается с числом способов осуществления данного состояния ( $W$ ). Это число способов осуществления называют термодинамической вероятностью:

$$S = k \ln W, \text{ где } k \text{ – постоянная Больцмана.}$$

При переходе от кристалла к жидкости и пару беспорядок системы растет, особенно в газовой фазе, где молекулы двигаются хаотично, беспорядочно. Энтропия одного моля газа примерно составляет 200-250 Дж/моль•град. Знак изменения энтропии в химической реакции может быть оценен при сравнении числа газовых молей в левой и правой частях уравнения. Расчет изменения энтропии аналогичен расчету изменения энтальпии химической реакции, только следует учитывать как сложные, так и простые вещества:

$$\Delta S = \sum_j v_j S_{Bj}^{\circ} - \sum_i v_i S_{Ai}^{\circ}$$

Энтропия идеального кристалла при  $T=0\text{K}$  равна нулю, такое состояние может быть осуществлено одним единственным способом, имеем «полный» порядок, это начало отсчета:

$$S = k \ln 1 = 0$$

Увеличение энтропии всегда выгодный, самопроизвольно протекающий процесс, как и снижение энергии системы. Оба всеобщих принципа минимума энергии и роста энтропии совмещены в выражении второго начала термодинамики. Рассмотрим возможные варианты энтальпийного и энтропийного вкладов в изменение энергии Гиббса.

1. Экзотермический процесс с увеличением энтропии.  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ , например:



Вне зависимости от температуры, при  $\forall T \Delta G < 0$ , это необходимое условие необратимого процесса слева направо.

2. Эндотермический процесс с уменьшением температуры,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ .

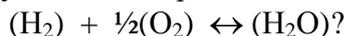
Вне зависимости от температуры, при  $\forall T \Delta G > 0$ , это условие запрета процесса слева направо. Не может быть таких физических условий, при которых бы хлорид калия прореагировал с кислородом с образованием бертолетовой соли.

3.  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$  или  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ . Один фактор способствует протеканию реакции, а другой препятствует. В этом случае неизбежно существует такая равновесная температура  $T_{\text{равн}}$ , при которой  $\Delta G = 0$ . Это условие равновесия, обратимой химической реакции, которая разрешена и слева направо и наоборот – справа налево.

$$0 = \Delta G = \Delta H - T_{\text{равн}} \Delta S,$$

откуда значение  $T_{\text{равн}} = \Delta H / \Delta S$ .

Например, при какой температуре установится равновесие в гомогенной газовой системе



$$\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})} = -241,84 \text{ кДж/моль}, S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})} = 188,74 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

$$S^\circ_{\text{O}_2(\text{газ})} = 205 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}, S^\circ_{\text{H}_2(\text{газ})} = 130,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}, \Delta H^\circ_{\text{H}_2} = \Delta H^\circ_{\text{O}_2} = 0$$

$$\Delta H = \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})} = -241,84 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta S = S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})} - S^\circ_{\text{H}_2(\text{газ})} - 1/2 S^\circ_{\text{O}_2(\text{газ})} = 188,74 - 130,6 - 102,5$$

$$= -44,36 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} = -0,044 \text{ кДж/моль}\cdot\text{K}$$

$$T_{\text{равн}} = \Delta H / \Delta S = (-241,84) : (-0,044) = 5500 \text{ K}$$

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

При  $T < 5500\text{K}$  для прямой реакции  $\Delta G < 0$  и этот процесс разрешен, водород горит в кислороде с образованием воды; при  $T > 5500\text{K}$  прямой процесс запрещен:  $\Delta G > 0$ , протекает обратная реакция термической диссоциации воды. При  $5500\text{K}$  имеем состояние равновесия. Упрощенное рассмотрение, которое не учитывает температурные зависимости  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и динамический характер равновесия во всем интервале температур, а не только в крайних случаях смещения равновесия влево и вправо. Особенности этого состояния будут подробно рассмотрены на следующей лекции.

#### Лекция 4. Химическая кинетика и равновесие

Термодинамическое разрешающее условие  $\Delta G < 0$  является необходимым, но не достаточным. Должны быть созданы условия для протекания процесса с заметной скоростью.

$$v_{\text{ср}} = \Delta C / \Delta t$$

Скорость реакции – изменение концентрации за единицу времени. В дифференциальной форме:

$$v = \pm dC/dt \text{ скорость есть первая производная концентрации по времени.}$$

Для реакции  $A \rightarrow B$   $\Delta C_A = C_2 - C_1 < 0$ , поэтому производная, берется со знаком «минус», иначе получится отрицательная скорость. При использовании концентраций продуктов реакции (B) производная со знаком «плюс».

Изменение концентраций веществ A и B графически можно представить следующим образом:

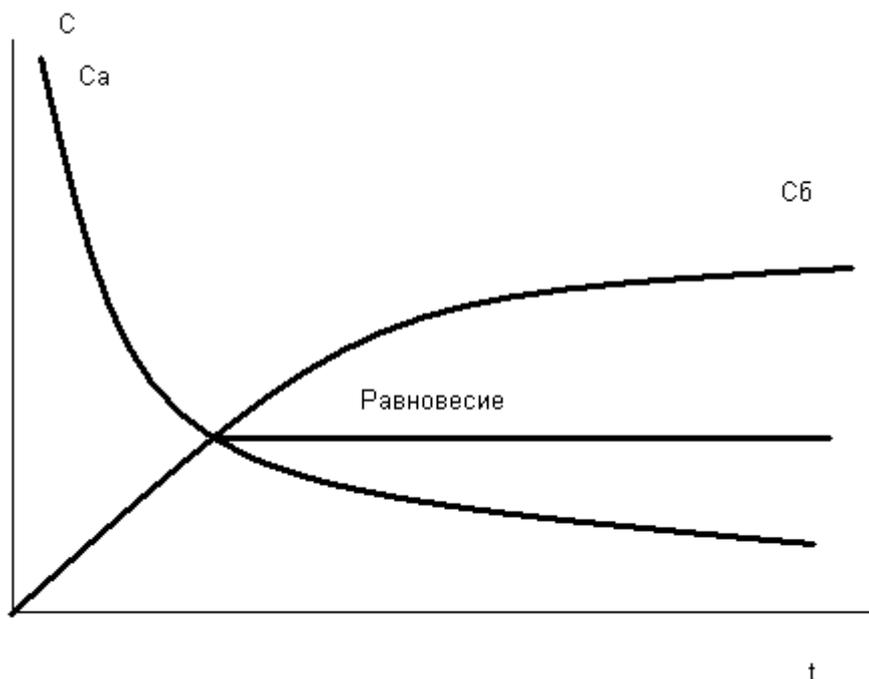


Рис.4.1 Скорости прямой и обратной реакций во времени

Скорость реакции зависит от ряда факторов, прежде всего от **концентраций реагирующих веществ**. Пусть в газовой фазе протекает реакция между веществами А и В с образованием продукта АВ. В любой фиксированной точке пространства молекулы А могут оказаться с какой-то вероятностью  $P(A)$ . В этой же точке могут оказаться молекулы В с вероятностью  $P(B)$ . Химическая реакция возможна между А и В только при соударении молекул, пусть вероятность этого события будет  $P(AB)$ . Соударение – событие совместное, вероятность равна произведению вероятностей (при несовместном событии – суммация):

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B).$$

Левая часть уравнения пропорциональна скорости реакции, а вероятности  $P(A)$  и  $P(B)$  прямо пропорциональны концентрациям веществ А и В, для перехода от пропорциональности к равенству введем коэффициент пропорциональности  $k$  – константу скорости:

$$v = k C_A \cdot C_B$$

Физический смысл  $k$ :  $k=v$  при  $C_A = C_B = 1$  моль/л. Если в реакции принимают участие  $m$  молей А и  $n$  молей В, выражение для скорости реакции принимает вид:

$$v = k C_A^m \cdot C_B^n.$$

Сумму показателей степеней называют **порядком реакции**. Полученное уравнение является одним из основных в кинетике реакций, это **закон действия масс**. Вероятность соударения трех и более молекул минимальна и быстро падает до нуля, поэтому любая химическая реакция протекает не сразу, а в несколько стадий. На каждой стадии сталкиваются две, максимум три молекулы. *Число молекул, соударением между которыми определяется акт химического превращения, называется молекулярностью реакции.*

*Совокупность стадий химической реакции называется ее механизмом.* Самая медленная стадия называется **лимитирующей** (контролирующей, определяющей). Скорость реакции в целом определяется скоростью лимитирующей стадии.

Решающее влияние на скорость реакции оказывает изменение **температуры**. Температурная зависимость скорости реакции выражается правилом Вант - Гоффа: при увеличении температуры на  $10^\circ$  скорость реакции возрастает в 2-4 раза. При охлаждении происходит снижение скорости в такое же число раз:

$$v_{T+\Delta T} / v_T = \gamma^{\Delta T/10}$$

где  $\gamma$  - температурный коэффициент реакции равный 2-4.

В чем заключается причина такого сильного влияния температуры на скорость реакции? Ведь при увеличении на  $100^\circ$  при  $\gamma=3$  скорость увеличится в  $3^{10}$  раз! Общее число соударений между молекулами в газовой фазе при этом возрастает всего в 1,2 раза, это доказано в молекулярно-кинетической теории газов.

Дело заключается в том, что исходные вещества, если они существуют сами по себе, то есть стабильны, не могут превратиться в продукты реакции без начальных затрат энергии, необходимо преодолеть энергию межэлектронного отталкивания при соударении молекул. Этот энергетический барьер на пути реакции называется **энергией активации** – это минимальная энергия, которую необходимо затратить, чтобы началась химическая реакция.

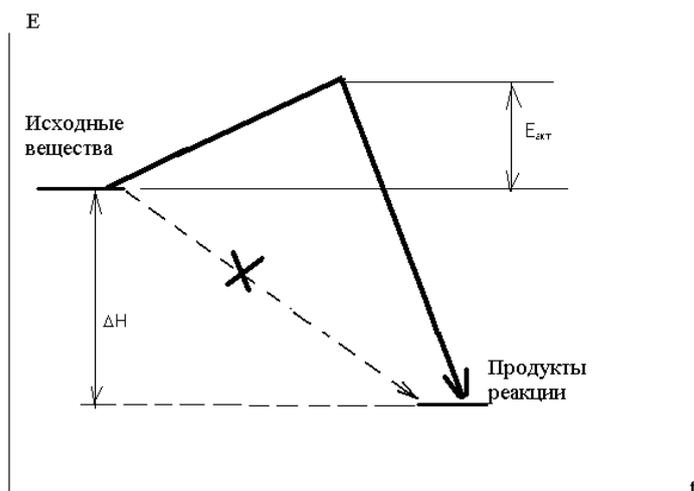
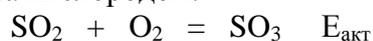


Рис.4.2 Энергия активации реакции

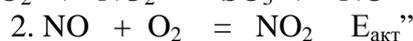
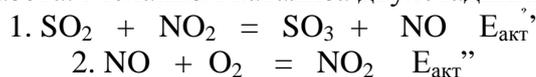
$\Delta H$  – изменение энтальпии, рассмотрен случай экзотермической реакции,  $E_{акт}$  – энергия активации. Кинетическая энергия сталкивающихся молекул может быть меньше величины энергии активации и тогда реакция невозможна, соударении неэффективно. Переход в продукты реакции возможен только в противоположном случае, когда энергия соударения превышает активационный барьер (эффективное соударение). С ростом температуры растет скорость движения молекул, их кинетическая энергия – еще в большей степени ( $mv^2/2$ ), поэтому сильно возрастает доля эффективных соударений в общем числе и, соответственно, скорость реакции. Нагреванием можно «разогнать» реакцию даже вплоть до взрыва, а при снижении температуры реакцию можно остановить, «заморозить».

В случае гетерогенной системы реакция протекает на поверхности твердой фазы и ее скорость будет существенно зависеть от величины **поверхности**. Например, скорость выделения водорода из кислоты на металлическом порошке гораздо больше, чем на отдельной грануле.

Скорость химической реакции можно существенно увеличить добавлением в систему **катализатора**. В случае гомогенного катализа (участники реакции и катализатор в одной фазе) изменяется механизм процесса в сторону снижения энергии активации, например, реакция окисления сернистого газа кислородом:



катализируется диоксидом азота. Механизм катализа двухстадийный:



при этом  $E_{акт}' \ll E_{акт}$  и  $E_{акт}'' \ll E_{акт}$ .

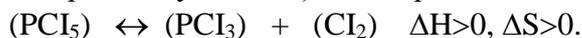
При гетерогенном катализе реакция будет протекать на поверхности катализатора. При этом за счет адсорбции увеличена концентрация исходных веществ, химические связи в которых ослаблены за счет образования промежуточных соединений. До сих пор в химии не создана общая теория гетерогенного катализа, процессы слишком сложны.

В ряде случаев на скорость реакции может оказать влияние так называемый **стерический**, пространственный фактор. Например, в реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов важно, чтобы столкновение алкена с молекулой водорода произошло определенным образом, молекула водорода должна попасть именно в двойную связь, к которой и происходит ее присоединение. Стерические затруднения могут существенно тормозить процесс.

Таковы основные кинетические закономерности химической реакции. Во многих случаях система обратима, когда имеем одинаковые знаки изменения энтальпии и энтропии. Рассмотрим подробнее свойства состояния химического равновесия.

**Во-первых**, химическое равновесие устойчиво, то есть система будет пребывать в состоянии равновесия сколь угодно длительное время при поддержании постоянных внешних условий.

**Во-вторых**, химическое равновесие подвижно. Если изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии, например, температуру, давление или концентрацию, то равновесие сместится в направлении реакции, которая противодействует этому изменению (при прочих равных условиях) – это принцип Ле-Шателье.



При увеличении температуры это равновесие смещается вправо, в сторону реакции с поглощением тепла. При увеличении давления равновесие смещается влево, в сторону реакции с уменьшением давления. При уменьшении концентрации хлора равновесие смещается вправо, в сторону реакции с увеличением этой концентрации. Так обратимый процесс можно довести практически до конца. Реакция системы направлена на компенсацию возмущающего действия, в сторону возврата в состояние равновесия. В живом организме одновременно протекает много процессов, это более сложная система и в этом случае говорят не о равновесии, а о **гомеостазе** – способности живого организма к саморегуляции при изменении условий окружающей среды.

И, **в третьих**, химическое равновесие имеет динамический характер. Химические реакции не остановлены, и прямой, и обратный процессы продолжают протекать, но без видимых изменений.

Пусть  $v_{\text{пр}}$  – скорость прямой реакции, а  $v_{\text{обр}}$  – скорость обратной реакции в обратимой системе

$$mA + nB \leftrightarrow pC + qD.$$

$$v_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} C_A^m C_B^n, \text{ а } v_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} C_C^p C_D^q.$$

Кривые  $v_{\text{пр}}$  и  $v_{\text{обр}}$  ( $C_A$  и  $C_B$  на рис.4.1 для реакции  $A \rightarrow B$ ) расположены таким образом, что в какой-то момент времени пересекаются и далее состоянию равновесия соответствует линия, параллельная оси времени, при этом выполняется кинетическое условие равновесия – равенство скоростей прямой и обратной реакций:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \\ K_{\text{пр}} C_A^m C_B^n = K_{\text{обр}} C_C^p C_D^q.$$

Приводим равенство к виду:

$$C_C^p C_D^q / C_A^m C_B^n = K_{\text{пр}} / K_{\text{обр}}.$$

Отношение констант скоростей реакций не зависит от концентраций, это также константа при данной температуре, обозначим ее  $K_c$  – константой химического равновесия. В случае газообразных веществ удобнее пользоваться не концентрациями, а парциальными давлениями компонентов системы.

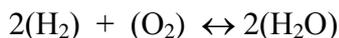
$$C_C^p C_D^q / C_A^m C_B^n = K_c ; \\ P_C^p P_D^q / P_A^m P_B^n = K_p .$$

**Константа равновесия** – постоянная при данной температуре величина, которая определяет соотношение концентраций (парциальных давлений) всех веществ – участников равновесия.

Изменим (увеличим концентрацию вещества С), тогда все концентрации изменят значения таким образом, чтобы константа равновесия сохранила свое постоянное значение. Вещество С

в знаменателе, значит, возрастут концентрации веществ А и В в числителе, равновесие смещается влево в сторону обратной реакции (по принципу Ле-Шателье).

Например, для гомогенной газовой системы:



выражение для константы равновесия  $K_p$  может быть записано в виде:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2},$$

а для гетерогенной реакции:



$$K_p = P_{\text{CO}_2},$$

потому что твердые вещества оксид и карбонат кальция являются фазами постоянного состава, их концентрации не изменяются и как постоянные величины автоматически включаются в константу равновесия.

Фазовые равновесия имеют названия, если речь идет о превращении твердого вещества X в жидкость, то это **плавление**:



$[\text{X}] \leftrightarrow (\text{X})$  – это равновесие **сублимации**,

$\{\text{X}\} \leftrightarrow (\text{X})$  – а это равновесие **испарения**.

В химической термодинамике показано, что константа химического равновесия прямо связана со стандартным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \text{ где } R \text{ – газовая постоянная.}$$

Например, для равновесия сублимации  $K_p = P_x$ ,

$$-RT \ln P_x = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Решаем относительно  $P_x$ :

$$P_x = \exp(\Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT)$$

На рис.4.3 представлен график температурной зависимости давления от температуры.

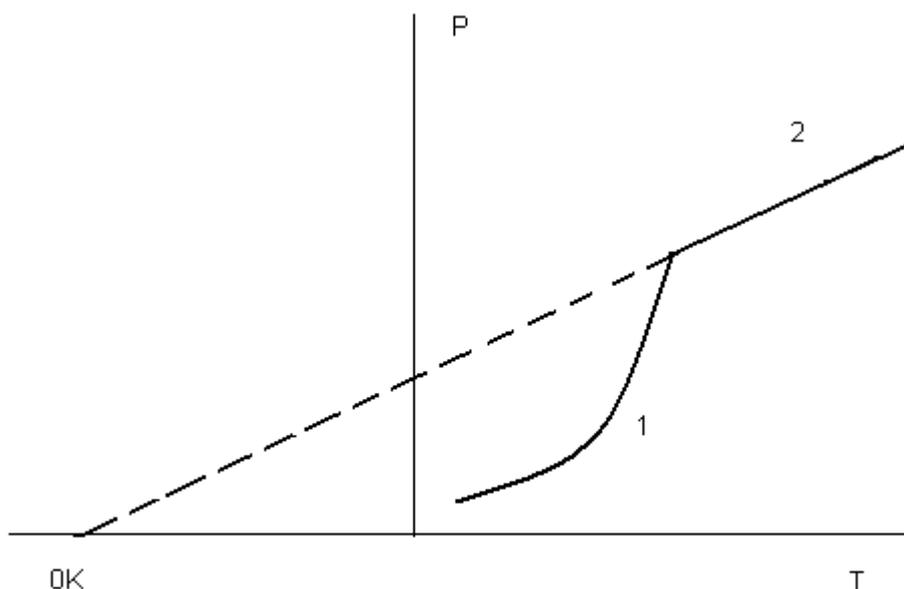


Рис.4.3 Давление пара вещества

1 – область насыщенного пара;

2 – область ненасыщенного пара

Давление пара вещества развивается по экспоненте – это область насыщенного пара (1), когда пар находится в равновесии с твердой фазой. После перехода в пар всего вещества

наступает область гомогенного газового равновесия, то есть область ненасыщенного пара (2). Здесь давление развивается по прямой термического расширения идеального газа в соответствии с уравнением состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона:

$$PV = mRT/M,$$

где  $m$  – масса газа,  $M$  – молекулярная масса. Газовая постоянная  $R = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/ моль}\cdot\text{К} = 62400 \text{ мл}\cdot\text{мм Нг/ моль}\cdot\text{К}$ . Представления о газовом состоянии окажутся полезными далее в теории растворов. Растворы, прежде всего водные системы, представляют для нас особый интерес.

### Лекция 5. Основы теории растворов

**Растворами** называются термодинамически устойчивые гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Компонентами растворов являются растворитель (компонент 1) и растворенное вещество или вещества в любом количестве (компонент 2). Деление на растворитель и вещество относительно, обычно растворителем называют тот компонент, которого больше. Если раствор изолировать от окружающей среды, он и будет находиться в этом состоянии сколь угодно долгое время, система устойчива. Соотношение растворитель – вещество может изменяться в широких пределах, а раствор остается тем же раствором, речь идет о системе переменного состава.

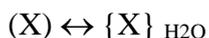
Находящиеся в растворе частицы растворенного вещества имеют разный размер. В зависимости от размера растворенных частиц растворы делятся на истинные растворы и дисперсные гетерогенные системы.

В истинных растворах растворенные вещества в виде отдельных молекул или ионов равномерно распределены по всему объему системы среди таких же частиц растворителя. Размеры обычных молекул и ионов не превышают 1 нм ( $10^{-9}$  м), поэтому истинные растворы – системы гомогенные, т.е. однородные на молекулярном уровне. Межфазная поверхность в них отсутствует.

Дисперсные гетерогенные системы имеют сильно развитую межфазную поверхность, т.к. растворенные частицы гораздо крупнее молекул. Такие системы состоят из сплошной непрерывной фазы растворителя – дисперсионной среды и находящихся в этой среде раздробленных частиц растворенного вещества – дисперсной фазы. В коллоидных растворах растворенные частицы могут иметь размеры в интервале 1-100 нм. Системы, включающие раздробленные частицы с диаметром более 100 нм, относятся к тонко и грубодисперсным гетерогенным системам. Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость дисперсионной среды и дисперсной фазы. Дисперсные гетерогенные системы термодинамически неустойчивы, т.к. в них самопроизвольно происходят процессы, приводящие к укрупнению частиц растворенного вещества. Поэтому с течением времени такие системы разделяются на исходные компоненты (расслаиваются, рассеиваются, высыхают).

В группу истинных растворов попадают многие газовые, жидкие и твердые системы. Примером газового раствора является обычный воздух – смесь газов  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и др., если бы в нем не было пыли и жидкой воды. Жидкие растворы получаются при растворении в жидком растворителе, например воде, газов ( $CO_2$ ), жидких веществ ( $C_2H_5OH$ ) или твердых веществ ( $NaCl$ ). Примерами твердых растворов являются раствор газообразного водорода в твердом палладии, амальгамы (раствор жидкой ртути в твердых металлах), сплавы. Наиболее распространены жидкие растворы, в которых растворителем является вода. Далее речь пойдет только о водных растворах.

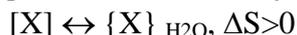
Например, растворяем в воде чайную ложку сахара. Добавим еще одну ложку, перемешаем и т.д. Начиная с некоторой концентрации, сахар перестал растворяться и его избыток находится на дне стакана. Раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называется **насыщенным**. До момента достижения такой концентрации раствор был **ненасыщенным**, гомогенным. Концентрация насыщенного раствора называется **растворимостью** вещества и обычно выражается в граммах этого вещества в расчете на 100 г воды. Растворимость газов всегда понижается при нагревании. Почему?



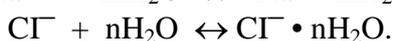
Переход слева направо из беспорядочного состояния газа в водный раствор сопровождается снижением энтропии  $\Delta S < 0$ , поэтому необходимо выделение тепла  $\Delta H < 0$ , в противном случае

$\Delta G > 0$  и процесс будет запрещен. По принципу Ле-Шателье равновесие при повышении температуры смещается влево.

В случае растворения в воде твердого вещества ситуация иная:



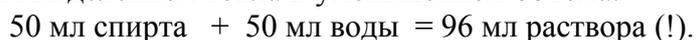
и жесткого ограничения на знак теплового эффекта не будет, процесс растворения твердого тела может быть как экзотермическим, так и эндотермическим. Например, при растворении NaCl полярные молекулы воды начинают разрушать кристаллическую решетку поваренной соли, «выдергивая» из нее катионы натрия и анионы хлора с перемещением в водную фазу. Тепловой эффект называют энтальпией решетки, это всегда эндотермическая величина:  $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ . Ионы натрия и хлора, оказавшись в воде, вступают с ней во взаимодействие:



Речь идет об экзотермической реакции **гидратации** – реакции взаимодействия с водой. Продукты реакции называются **гидратами**. Таким образом, от соотношения противоположных по знаку величин энтальпий решетки и гидратации зависит знак теплового эффекта растворения твердого вещества:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$$

Реакцию гидратации открыл Д.И.Менделеев, автор химической теории растворов. Он первый обратил внимание, что растворение веществ сопровождается тепловыми изменениями и объемными, а это признаки химических реакций, например, разведение этилового спирта в воде сопровождается большим выделением тепла и уменьшением объема:



Исследование процесса гидратации этанола явилось обоснованием состава классической русской водки.

Количество молекул воды при гидратации (m,n) называют числом гидратации. Ион окружен молекулами воды за счет сил электростатического притяжения:

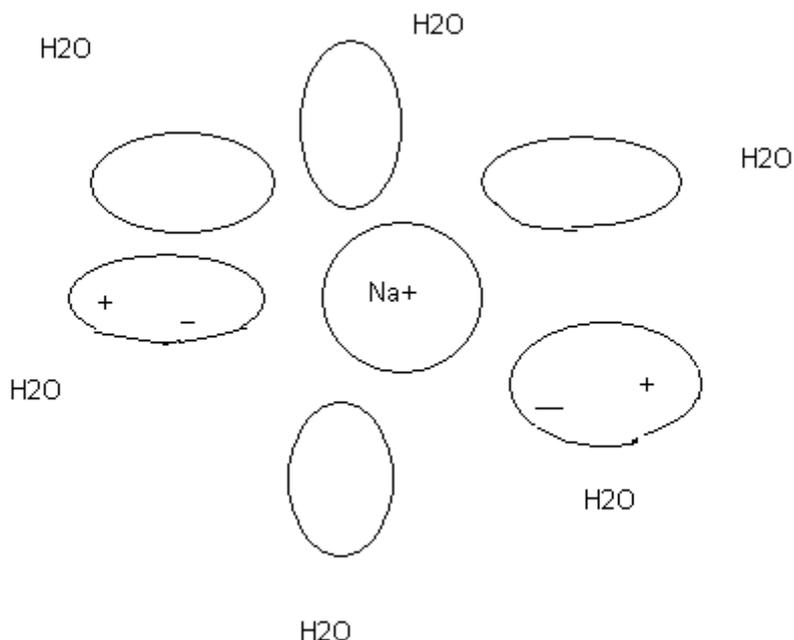


Рис.5.1 Гидратированный ион натрия.

Число гидратации  $m=6$ , оно определяется только размером иона. В таком гидратированном виде находятся в воде все ионы. Это гидратная оболочка или «шуба» из молекул воды. Такие соединения с водой непрочные, существуют только в состоянии раствора. Более прочные гидраты образуют некоторые соли, вода входит в состав кристаллической решетки соли и удалить ее можно лишь нагреванием. Например, безводный сульфат меди (II) присоединяет пять молекул воды, образуя синий медный купорос:



Известны железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , глауберова соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , квасцы и т.д. Гидрат оксида натрия ( $\text{NaOH}$ ) относится к очень прочным гидратам, его можно перегонять без разложения при  $1400^\circ\text{C}$ .

Соотношение растворенное вещество – растворитель (вода) называют **концентрацией** раствора. В зависимости от решаемой задачи используются самые разные способы выражения этого соотношения:

1. *Процентная концентрация.*

Масса вещества (г) в расчете на 100г раствора. Например, в 95г воды растворяем 5г хлорида натрия. Масса раствора  $m = (95 + 5)\text{г}$ , речь идет о 5%  $\text{NaCl}$ .

2. Масса вещества (г) в расчете на 1л раствора (*г/л*).

3. Масса вещества (г) в расчете на 1л воды (1кг воды). Так обычно выражают соленость вод мирового океана (*промилле, о/оо*).

4. *Молярность (М)*. Масса вещества в молях в расчет на 1л раствора (моль/л). Например, имеем раствор, содержащий 98г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Молярная масса серной кислоты составляет как раз 98 г/моль.  $98\text{г/л H}_2\text{SO}_4 = 1\text{М H}_2\text{SO}_4$ .

5. *Моляльность (m)*. Масса вещества в молях в расчете на 1л (кг) воды.

Существует группа свойств раствора, которые не зависят от природы растворяемого вещества, а определяются только величиной его концентрации. Такие свойства называют **общими или коллигативными**.

1. *Понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем.*

Представим себе систему, состоящую из двух одинаковых стаканов. В первый стакан наливается вода, а во второй – такое же количество раствора в воде любого нелетучего вещества. Стаканы помещаем в термостат, изолируем от окружающей среды. Молекулы воды из поверхностного слоя могут покинуть ее поверхность и перемещаться в воздух, создавая при равновесии давление насыщенного пара воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ), то есть вода испаряется. В случае раствора, часть поверхности воды занята посторонними молекулами или ионами растворенного вещества, давление пара воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) будет тем самым снижено на некоторую величину  $\Delta P$ , зависящую от количества этих посторонних частиц.

$$\Delta P = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 - P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

В изолированной системе возникает градиент давлений, вода из первого стакана будет переходить через пар во второй стакан до установления состояния равновесия. Из этого обстоятельства следуют важные практические выводы. Рассмотрим диаграмму состояния воды в координатах  $P - T$ .

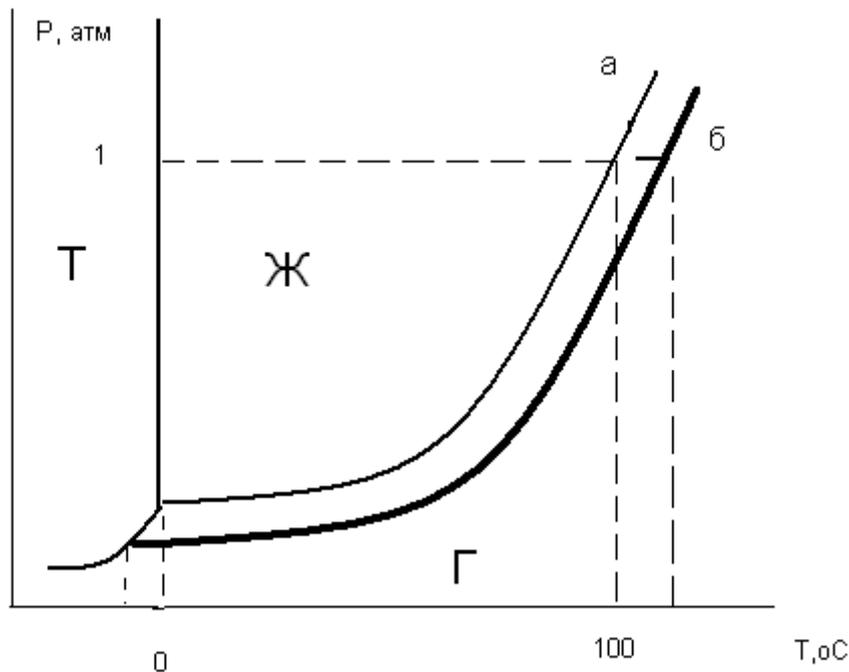


Рис.5.2 Диаграмма состояния воды.  
 а – давление испарения воды;  
 б – давление пара воды над раствором.

На рис.5.2 экспонента (а) характеризует равновесие испарения воды (равновесие **Жидкость – Газ**), при отрицательных температурах – равновесие сублимации (**Т – Г**), и, наконец, третья линия отвечает равновесию плавления воды. Реперные точки 0°C – температура плавления воды и 100°C – нормальная температура кипения воды, давление пара воды при этом равно внешнему нормальному давлению 1атм.

Давление пара воды над раствором снижено, линия (б) расположена несколько ниже (а), при этом температура плавления  $T_{пл}$  смещается в область отрицательных температур на величину  $\Delta T_{пл}$ , а температура кипения  $T_{кип}$  – в сторону повышения на  $\Delta T_{кип}$ . Эффекты пропорциональны молярности раствора, известны в химии как законы Рауля:

$$\Delta T_{пл} = K_{H_2O} \cdot m; \quad \Delta T_{кип} = E_{H_2O} \cdot m.$$

Константы  $K_{H_2O} = 1,86^\circ$ ,  $E_{H_2O} = 0,52^\circ$  называют соответственно **криоскопической** и **эбулиоскопической** постоянными воды.

Например, при  $m=1$  моль/кг воды, температура замерзания составит  $-1,86^\circ\text{C}$ , а температура кипения  $100,52^\circ\text{C}$ . Так в технике получают незамерзающие на морозе жидкости (антифризы). Чем выше молярная концентрация, тем сильнее эффект снижения температуры замерзания. Для достижения максимального эффекта требуется хорошая растворимость вещества в воде и низкая молярная масса, ( $m$  получается больше). Чаще всего применяют раствор в воде двухатомного спирта этиленгликоля  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$  (тосол).

## 2. Осмос.

Осмозом называют одностороннюю диффузию молекул воды через полупроницаемую мембрану. Свойством полупроницаемости, то есть способности пропускать только молекулы воды, а не растворенных в ней веществ, обладают многие материалы – все ткани живого организма, некоторые полимеры, керамика, металлокерамика. Явление изучил впервые Пфедфер в Германии. Его прибор (осмометр) состоял из стакана с водой, в который он погружал трубочку с раствором, на конце которой была натянута мембрана из кожи быка.

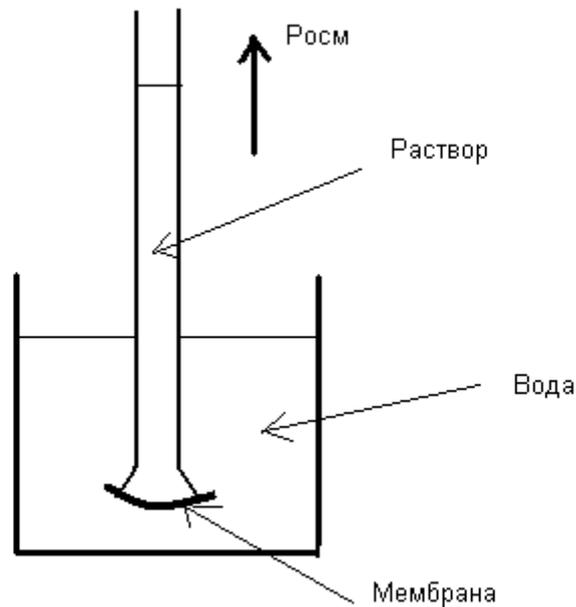


Рис.5.3 Осмометр Пфелфера.

Диффузия молекул воды направлена из стакана в трубку с раствором, в сторону выравнивания концентраций, достижения равновесия. Снизу вверх действует так называемое осмотическое давление ( $P_{осм}$ ), уровень раствора в трубке поднимается до тех пор, пока  $P_{осм}$  не станет равным силе тяжести столба раствора. Пфелфер только успевал подливал воду в стакан.

Возникающее давление в соответствии с осмотическим законом Вант-Гоффа численно равно давлению растворенного вещества, если бы оно находилось в состоянии идеального газа при температуре  $T$  и в объеме стакана  $V$ :

$$P_{осм} = C \cdot R \cdot T, \text{ где } C - \text{молярность, моль/л.}$$

Выражение совпадает с уравнением состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона. Например при концентрации раствора  $C=1$  моль/л осмотическое давление при стандартной температуре составит:

$$P_{осм} = 1 \cdot 0,082 \cdot 298 = 24,5 \text{ атм (!).}$$

Весь межтканевый обмен водой в живом организме протекает по осмотическому механизму. Присутствие в кишечнике большого избытка обычной поваренной соли приведет к немедленному поступлению воды в кишечник из всех других тканей, произойдет потеря клетками воды, то есть их массовая гибель, что называется обезвоживанием организма. Диффузия воды от корневой системы растений вверх к листьям, разбухание древесины при погружении в воду или во влажном воздухе и т.п. – примеров много.

### Лекция 6. Растворы электролитов

Вант-Гоффа очень заинтересовали общие свойства растворов, он начал измерять осмотическое давление, температуры кипения и замерзания различных веществ. Обнаружилось, что законы Рауля и его собственный осмотический закон работают только для веществ типа сахара (неэлектролит). Для водных растворов веществ типа кислот, щелочей, солей (электролиты) экспериментальные свойства в несколько раз превышали рассчитываемые величины – в 2,3 и более (!). **Электролитами** называют вещества, проводящие электрический ток в расплавленном и растворенном состоянии. Чтобы как то сгладить противоречие, без объяснения причин Вант-Гофф ввел для электролитов поправочный коэффициент  $i > 1$ , равный единице для случая неэлектролитов. Он так и вошел в историю химии как изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

$$P_{осм} = i \cdot C \cdot R \cdot T;$$

$$\Delta T_{пл} = i \cdot K_{H_2O} \cdot m;$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m.$$

Физический смысл коэффициента впервые понял швед Сванте Аррениус, создавший свою знаменитую теорию электролитической диссоциации. Смысл его подхода заключается в следующем. Общие свойства растворов зависят только от концентрации. Если осмотическое давление в несколько раз больше, значит концентрация раствора выше. Повышение возможно за счет самопроизвольного распада вещества на составные части (диссоциация на ионы). Образование заряженных частиц в растворе (ионов) приводит к появлению электропроводности:



Положительно заряженная частица  $\text{K}^+$  называется **катионом**, а отрицательно заряженная  $\text{A}^-$  - **анионом**. Из одного моля электролита KA образуется два моля ионов, осмотическое давление и должно быть в два раза больше. Электролит сложного состава образует еще больше молей при диссоциации, например один моль сульфата алюминия дает пять молей ионов:



Причиной распада вещества на заряженные составные части является выгодный экзотермический процесс гидратации водой образующихся ионов.

Все соли, не только сульфат алюминия распадаются на катионы металлов и анионы кислотных остатков:



Кислоты отщепляют катион водорода, щелочи – анион гидроксида:



Если вещество труднорастворимо в воде, речь идет о равновесии твердой фазы этого вещества с ионами (продуктами диссоциации) в растворе:



Способность к распаду на ионы у разных веществ различная. В качестве количественной характеристикой процесса часто используют понятие **степени диссоциации**, представляющее отношение числа распавшихся на ионы молекул электролита в растворе к общему числу его молекул:

$$\alpha = N_{\text{расп}} / N_{\text{общ}} (100\%).$$

$\alpha=0$  для неэлектролитов, в случае полного 100%-ного распада, когда  $\alpha=1$  электролит называют **сильным**, а если  $\alpha < 0,1$  – электролит **слабый**.

Точнее, слабым называют электролит, при диссоциации которого устанавливается равновесие:



В растворе имеются как молекулы KA, не распавшиеся на ионы, так и ионы - продукты диссоциации. Запишем выражение для константы равновесия, называемой **константой диссоциации электролита**:

$$K_d = C_{\text{K}^+} \cdot C_{\text{A}^-} / C_{\text{KA}}.$$

Для слабой двухосновной угольной кислоты можно говорить о двух ступенях диссоциации:



Значения констант показывают, в какой степени угольная кислота является слабым электролитом. На первой ступени основная масса молекул находится в недиссоциированном виде, а на второй ступени диссоциация еще хуже в 10000 раз.

Для сильного электролита знаменатель выражения константы диссоциации обращается в ноль, выражение теряет смысл. Константа диссоциации выгодно отличается от степени диссоциации тем, что она не зависит от концентрации электролита. Важно иметь представление о том, какие электролиты сильные, а какие слабые. К сильным кислотам относятся серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , азотная  $\text{HNO}_3$ , галогеноводородные  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ , хлорная  $\text{HClO}_4$ , все остальные кислоты слабые. Сильные основания –  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , остальные гидроксиды металлов III- V групп – слабые. Все соли – электролиты сильные.

Допустим, имеем слабый электролит KA с исходной концентрацией C (моль/л) и степенью диссоциации  $\alpha$ . В числителе выражения константы диссоциации  $C_{\text{K}^+} = C_{\text{A}^-} = C \cdot \alpha$ . В растворе останется молекул электролита, не распавшихся на ионы  $C_{\text{KA}} = C - C \alpha$ :

$$K_d = C^2 \alpha^2 / C(1 - \alpha).$$

Величиной  $\alpha$  в знаменателе можно пренебречь, поскольку она гораздо меньше единицы для слабого электролита:

$$K_d = C \cdot \alpha^2, \quad \alpha = \sqrt{K_d/C}.$$

При снижении концентрации раствора, то есть при разбавлении его водой, степень диссоциации всегда растет: при  $C \rightarrow 0$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ . В бесконечно разбавленном растворе любой слабый электролит становится сильным (закон разведения).

**Сильные электролиты** имеют свою отличительную особенность. Степень диссоциации равна единице, в растворе нет недиссоциированных на ионы молекул. Ионов в растворе оказывается слишком много, каждый из этих ионов несет на себе гидратную шубу, они мешают друг другу, их перемещение в растворе ограничено, затруднено. Степень диссоциации электролита экспериментально определяют путем измерения электропроводности раствора:

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty,$$

где  $\lambda_v$  – удельная электропроводность раствора конечной концентрации,  $\lambda_\infty$  – то же в бесконечно разбавленном растворе. Готовят ряд растворов со снижением концентрации, измеряют их электропроводность и экстраполяцией зависимости на нулевую концентрацию находят знаменатель. Поскольку подвижность ионов в растворе ограничена, получают все время заниженную степень диссоциации меньше единицы. Такая экспериментально определяемая величина  $\alpha$  сильного электролита называется **кажущейся степенью диссоциации**. Из-за таких искажений вместо концентрации используют величину **активности иона**:

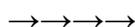
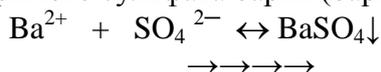
$$a = \gamma c,$$

где  $c$  – концентрация, а  $\gamma$  – коэффициент активности. В реальном растворе  $\gamma < 1$ , по мере разбавления подвижность ионов растет, искажения ослабевают, раствор приближается к идеальному и  $a \rightarrow c$ , а  $\gamma \rightarrow 1$ . Аналогично в идеальном газе пользуются парциальным давлением ( $P$ ), а выше 2атм, когда отклонения от идеальности становятся заметными, пользуются понятием **фугитивности**, связанной с давлением через коэффициент фугитивности:

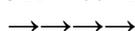
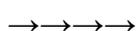
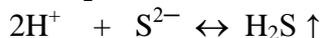
Перейдем к рассмотрению наиболее интересных примеров равновесий в растворах электролитов.

### 1. Условия смещения ионных равновесий.

Равновесия в растворах электролитов – это равновесия между ионами. Если к раствору NaCl добавить  $K_2SO_4$  получатся равновесная смесь ионов. Химической реакции между солями нет. Но если заменить хлорид натрия на хлорид бария, пойдет реакция слева направо с образованием осадка труднорастворимого сульфата бария (бариевое молоко):



Аналогично смещения равновесия вправо по принципу Ле-Шателье вызывает выделение газообразного продукта или образование слабого электролита:



Любая реакция нейтрализации есть процесс образования воды.

### 2. Произведение растворимости (ПР).

Рассмотрим труднорастворимый сильный электролит, например сульфат бария.



Константа такого равновесия может быть записана в виде:

$$K = C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} / C_{BaSO_4}.$$

В знаменателе концентрация вещества в твердом состоянии, это фаза постоянного состава, поэтому объединяем знаменатель с константой равновесия:

$$K \cdot C_{BaSO_4} = ПР = C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}.$$

Произведение концентраций ионов называется **произведением растворимости (ПР)**

труднорастворимого электролита. Это константа равновесия, которая зависит от температуры и определяет соотношение концентраций ионов электролита в растворе. В таблице 6.1 приведены значения этих величин для некоторых электролитов при 18°C.

Таблица 6.1

Произведения растворимости (ПР)

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	$6,1 \cdot 10^{-5}$	HgS	$3,0 \cdot 10^{-53}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	Cd(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-4}$	MgCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> S	$1,0 \cdot 10^{-51}$	Co(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-16}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-14}$
AgOH	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Cr(OH) <sub>3</sub>	$5,4 \cdot 10^{-31}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$1,99 \cdot 10^{-33}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$5,6 \cdot 10^{-20}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,08 \cdot 10^{-10}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	PbSO <sub>4</sub>	$2,2 \cdot 10^{-8}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-72}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,8 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-17}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$	ZnS	$7,0 \cdot 10^{-24}$

Из приведенных данных хорошо видно, что понятие «нерастворимость» колеблется в очень широких пределах и разница может составлять десятки порядков. Эти табличные значения позволяют выполнять сложные расчеты с участием нерастворимых в воде веществ, например, завод выделяет серебро из технологического раствора в виде осадка хлорида. Много ли при этом серебра останется в растворе, то есть, каковы будут потери?

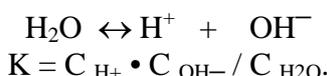
$AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ ,  $ПР = C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ , при этом концентрации ионов серебра и хлора равны в соответствии с уравнением распада на ионы.

$$C_{Ag^+} = \sqrt{ПР} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 1,5 \text{ мг/л.}$$

В каждом литре технологического раствора будет содержаться 1,5 мг серебра. Конечно, это много, если учесть, что объемы раствора могут составлять сотни кубических метров только за сутки. Для снижения потерь можно выбрать осадок серебра с меньшим произведением растворимости, или добавить в раствор ионов хлора. По принципу Ле-Шателье равновесие диссоциации серебра смещается влево, то есть серебро принудительно выводят в осадок из раствора. Речь идет о так называемом **эффекте высаливания**.

### 3. Диссоциация воды. Водородный показатель pH.

Чистая вода практически не проводит ток, это очень слабый электролит. Степень ее электролитической диссоциации  $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ . Это означает, на ионы распадается одна молекула воды из 555000000 штук (!). Запишем уравнение ее диссоциации и выражение для константы равновесия процесса:



Молярная концентрация воды  $C_{H_2O} = 1000 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 55,5 \text{ моль/л}$ . Слишком большая величина, чтобы ощутить ее изменение при распаде воды на ионы. Объединяем с константой равновесия:

$$K \cdot C_{H_2O} = K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$$

Новая константа  $K_w$  называется **ионным произведением воды**. При 22°C  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ . В любой водной системе произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-иона равно ионному произведению воды. В чистой воде по уравнению диссоциации концентрации этих ионов равны:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Такая водная среда называется **нейтральной**. При добавлении в воду раствора кислоты увеличивается концентрация ионов водорода, а ионов гидроксид-иона становится соответственно меньше, так чтобы их произведение равнялось  $K_w$ . Это среда **кислая**:  $C_{H^+} > 10^{-7} \text{ моль/л}$ . В случае избытка гидроксид-ионов наоборот  $C_{H^+} < 10^{-7} \text{ моль/л}$ , а среда называется **щелочной**.

Удобнее использовать логарифмическую шкалу, то есть не называть не саму величину концентрации, а ее порядок. Логарифмируем выражение ионного произведения воды и меняем знак:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14},$$

$$- \lg C_{\text{H}^+} - \lg C_{\text{OH}^-} = 14$$

$-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$ , а  $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$  – показатели концентраций.  
 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

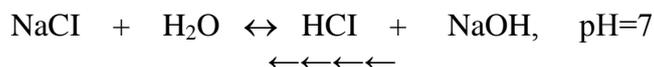
Чаще используют показатель концентрации ионов водорода – **водородный показатель**. Изменение концентрации ионов водорода на порядок приводит к изменению pH на единицу. В нейтральной среде  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-7} = 7$ .

В кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а в щелочной  $\text{pH} > 7$ . Так выглядит шкала кислотности сред в единицах pH. Например, определим значение pH 1М HCl. Соляная кислота сильная, степень диссоциации равна единице. Молярная концентрация кислоты равна концентрации ионов водорода:  $C_{\text{HCl}} = C_{\text{H}^+} = 1$  моль/л.  $\text{pH} = -\lg 1 = 0$ . Чтобы получить  $\text{pH} = -1$ , нужна 10М HCl. Измеряют pH на специальном электрохимическом приборе pH-метре. Менее точно pH определяется универсальным индикатором, меняющим цвет при каждом изменении pH на единицу (12 цветов в области  $\text{pH} = 0-12$ ).

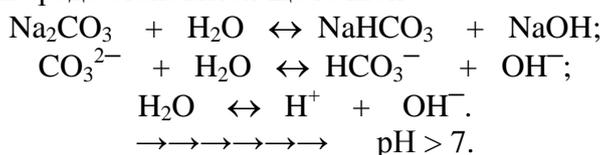
#### 4. Гидролиз солей.

**Гидролиз** – химическое взаимодействие солей с водой, которое приводит к образованию более слабого электролита, чем исходная соль с изменением pH среды.

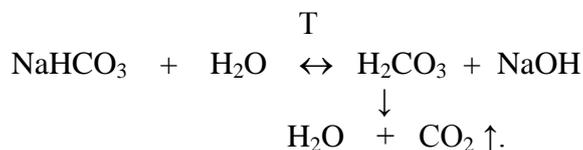
Такое взаимодействие имеет место не во всех случаях, например, поваренная соль имеет нейтральную реакцию среды, потому что единственным слабым электролитом в системе является вода, равновесие полностью смещено влево:



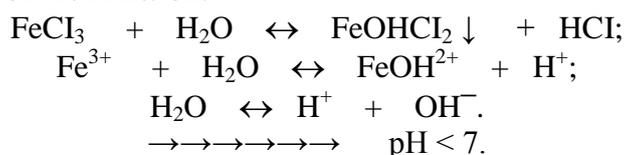
Но как только в составе соли появляется слабая кислота или слабое основание, картина сразу меняется. Допустим, что соль образована слабой угольной кислотой ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и сильным гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ). С водой взаимодействует карбонатный анион следующим образом. Вода при диссоциации образует ионы водорода и гидроксила. Ион водорода связывается карбонатным анионом, образуя более слабый электролит – гидрокарбонатный анион. По принципу Ле-Шателье равновесие диссоциации воды смещается вправо, при этом образуются новые ионы водорода для реакции с карбонат-анионом, а в растворе накапливаются гидроксильные анионы, pH тем самым повышается и среда становится щелочной:



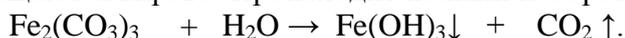
На второй ступени гидрокарбонатный анион также может подвергаться гидролизу с выделением углекислого газа из образующейся угольной кислоты, но процесс развивается только при нагревании:



Если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, гидролизу подвергается катион металла, среда становится кислой:



Наконец, в случае, когда в составе соли и кислота, и основание слабые, при гидролизе аниона образуется щелочь, при гидролизе катиона – кислота, они взаимно нейтрализуют друг друга и все равновесия смещаются вправо. Происходит полный необратимый гидролиз:



Это так называемые легкогидролизуемые вещества, которые не могут находиться в контакте с водой, они полностью разлагаются водой, даже атмосферной. Такие вещества хранят и с ними

можно работать только в специальных сухих боксах или в вакууме. В таблице растворимости для этих веществ обычно указывают прочерк.

Гидролиз усилен в разбавленных растворах, при нагревании (процесс с поглощением тепла). Если гидролиз нужно подавить, используют принцип Ле-Шателье. Например, приготовлен раствор хлорида железа  $\text{FeCl}_3$  стандартной концентрации 1 моль/л. Через некоторое время в результате гидролиза, выпадает осадок основной соли, в растворе железа стало меньше, концентрация изменила значение, раствор уже не тот, что же делать? Чтобы сделать его устойчивым к хранению без гидролиза, в исходный раствор подливают соляной кислоты, создают кислую среду. Равновесие гидролиза смещается влево.

### *Лекция 7. Растворы электролитов, продолжение.*

#### *5. Кисотно-основные индикаторы.*

Обнаружить кислоту или щелочь в растворе очень просто можно с помощью индикатора. Рассмотрим работу такой системы на примере метилового оранжевого (метилоранжа). Это слабая органическая кислота, анион которой окрашен в желтый цвет, а исходная недиссоциированная форма – в красный:

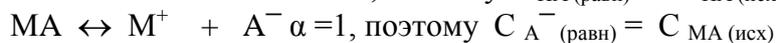
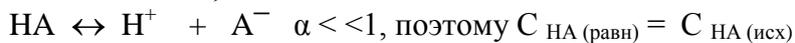


Красный цвет в смеси с желтым дает оранжевый – исходную окраску индикатора. При добавлении раствора кислоты, то есть ионов водорода, равновесие диссоциации по принципу Ле-Шателье смещается влево, в сторону красной недиссоциированной формы. При добавлении щелочи ионы гидроксидов связывают ионы водорода и равновесие диссоциации индикатора смещается вправо – раствор становится желтым.

При смешивании 5-6 таких индикаторов можно оценивать характер среды не только качественно, но и количественно с точностью до единицы рН. При этом получают до 12 цветов, смена которых происходит при изменении рН раствора на единицу. Такая система называется универсальным индикатором. Его применяют или в виде раствора, или им пропитывают фильтровальную бумагу, которую разрезают на полоски. На флаконе приводится шкала рН = 0-12 с шагом в единицу рН и соответствующими цветами от красного (кислая среда) до синего (щелочная среда) через желто-зеленые (нейтральная среда).

#### *6. Буферные растворы (смеси).*

Создание водной среды с определенным и известным заранее значением рН осуществляется с помощью так называемых буферных растворов. Они представляют собой смесь слабой кислоты (основания) и соответствующей соли. Например, ацетатный буфер изготовлен из смеси уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , аммиачный буфер состоит из смеси  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Самое замечательное свойство таких смесей состоит в способности поддерживать строго постоянное значение рН при добавлении воды, растворов кислоты или щелочи. Пусть  $\text{HA}$  – слабая кислота, а  $\text{MA}$  – ее соль.



$$K_d = (C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}) / C_{\text{HA}}$$

$$C_{\text{H}^+} = K_d (C_{\text{HA (исх)}} / C_{\text{MA (исх)}}).$$

Выбираем концентрации компонентов смеси таким образом, чтобы концентрации кислоты и ее соли были равны. При  $C_{\text{HA (исх)}} = C_{\text{MA (исх)}}$  получаем, что концентрация ионов водорода численно равна константе диссоциации кислоты, то есть получается величина постоянная:

$$C_{\text{H}^+} = K_d = \text{const.}$$

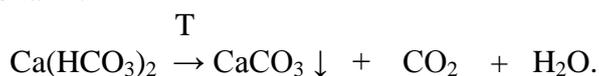
При разбавлении водой или при добавлении к буферному раствору кислоты или щелочи равновесия диссоциации слабой кислоты и ее соли смещаются таким образом, что рН остается постоянной величиной. Конечно, лить в такой раствор кислоту или разбавлять его водой можно не до бесконечности, есть предел, называемый буферной емкостью.

#### *7. Природная и техническая вода.*

Воды на нашей планете больше чем суши, общее ее количество составляет  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$ . Пресная вода составляет не более 3%. Если учитывать всю воду в морях, реках, озерах, океанах,

подземную, атмосферную, то на 97% - это вода океана, непригодная ни для питья, ни для технических нужд, поскольку она слишком соленая. Соленость вод Мирового океана измеряют в единицах промилле – ‰. В среднем солей 35‰. Например именно такая соленость воды в Атлантическом океане. В Средиземном море - 39‰, Черном море - 18‰, в Балтике - 5‰, а в Финском заливе вода практически пресная - 2‰. Основной запас пресной воды на планете – озеро Байкал. Показателей качества воды много, рассмотрим некоторые из них. Прежде всего вода характеризуется степенью жесткости.

**Жесткость воды** – это содержание в ней солей кальция и магния. Именно эти соли склонны к образованию трудноудаляемых осадков, особенно на поверхностях нагрева, то, что называют накипью. Обычное мыло не работает в жесткой воде, так как кальциевые и магниевые соли высших органических кислот в составе мыла нерастворимы в воде, мыло выпадает в осадок и не моет. Гидрокарбонаты кальция и магния называются солями «временной» жесткости. Такая жесткость может быть устранена простым кипячением воды, гидрокарбонаты переходят в средние нерастворимые в воде карбонаты:



От хлоридов и сульфатов  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  нельзя избавиться так просто – это соли «постоянной» жесткости.

Степень жесткости воды измеряют в единицах эквивалентных масс металлов. Общая жесткость воды равна:

$$Ж = C_{\text{Ca}^{2+}} / 20 + C_{\text{Mg}^{2+}} / 12, \text{ мэкв/л}$$

где концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  выражены в мг/л.

В таких единицах вода до 4 мэкв/л считается мягкой, в интервале 4-8 среднежесткой, 8-12 – жесткой и более 12 – очень жесткой. Так, например, жесткость Невской воды составляет всего 0,5 и она при этом временная, воды Енисея – 1,3, Волжской воды – 5,9, Черноморской – 65, океанской – 130.

**Соленость воды** – общее содержание растворенных солей. Вода – универсальный растворитель, в морской воде растворена практически вся Периодическая система, но какие соли главные, каких больше всего? В табл.5.2 приведены количества основных ионов в процентах от их суммарного содержания.

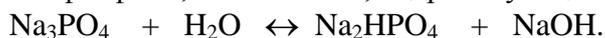
Таблица 7.1

Ионный солевой состав морской воды

Ион	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Br}^-$
% от $\Sigma$	30,6	1,2	3,7	1,1	55,2	7,7	0,3	0,2

85% всех солей – это обычная поваренная соль, морская вода соленая на вкус, а еще она горькая из-за большого количества сульфат-иона. Анионов и катионов слабых электролитов в заметных количествах нет, процессы гидролиза отсутствуют, поэтому морская вода является нейтральной средой с  $\text{pH} = 7$ . Основной анион – ион хлора, поэтому часто в качестве показателя солености воды имеют ввиду концентрацию иона хлора, выраженную в мэкв/л: 1 мэкв/л  $\text{Cl}^- = 35,5$  мг/л.

**Щелочность воды** – концентрация щелочей ( $\text{NaOH}$ ), мэкв/л. 1 мэкв/л  $\text{NaOH} = 40$  мг/л. Щелочность может появиться и при отсутствии гидроксида натрия, когда в воду, обычно для ее смягчения добавляют соду или фосфаты, то есть соли, гидролизующиеся с образованием щелочи:



**Окисляемость воды** – характеристика ее загрязненности органическими веществами, способными легко окисляться. Измеряют количеством окислителя (кислорода, перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ ), необходимым для окисления одного литра воды (мг/л).

Среди стандартов качества воды прежде всего выделяют **питьевую** воду, на судне к этой воде и местам ее хранения (цистернам) предъявляются особые требования. К этой же категории относится и вода **мытьевая**. Все другие воды, кроме питьевой и мытьевой называются **технической** водой. Можно указать и на то, что техническая вода не обязательно более грязная, в сравнении с питьевой. Самая чистая вода – это вода в роли теплоносителя на АЭС и в судовых

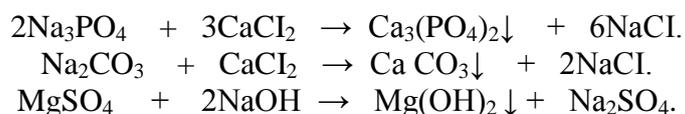
ядерных энергетических установках. В такой воде строго нормируется общее содержание солей (не более 100-500 мкг/л), содержание иона хлора – до 20 мкг/л, растворенного кислорода – не более 10-15 мкг/л. Эти невероятно жесткие ограничения связаны с исключением возможности коррозии трубопроводных систем реактора. Аварийные ситуации с выбросом активной воды в окружающую среду должны быть полностью исключены. Такой воды нет в природе, ее нельзя налить в стакан и попробовать на вкус, это уже будет другая вода. Как же получить такую сверхчистую воду?

Очистка воды перед ее использованием называется **водоподготовкой**, а очистка перед сбросом – **водоочисткой**. Нельзя запускать в котел или в реактор грязную воду, в том числе исходную морскую, котел немедленно выйдет из строя. Так же нельзя сбрасывать в открытое море неочищенные судовые воды, например, льяльные с нефтепродуктами. Принята специальная Международная конвенция по предотвращению загрязнения моря с судов «МАРПОЛ». И в случае подготовки воды и в случае очистки перед сбросом используются одни и те же методы.

Фильтрация воды применяется для очистки от грубых механических примесей, например, через слой песка. Такие фильтры бывают безнапорные и напорные, работающие при повышенном давлении.

Очистка от растворенных в воде веществ может проводиться ее нагревом до кипения и конденсацией парообразной воды – это выпаривание или дистилляция. Она проводится в специальных выпарных аппаратах. Одна из главных проблем здесь связана с тем, что органические загрязнения при нагревании воды до кипения сильно пенятся и необходимо избежать попадания этой пены в очищенную воду. Если дистиллированная вода – питьевая, то она слишком чистая, в ней недостаток необходимых для нормального функционирования организма веществ, поэтому после очистки их к ней добавляют в строго определенном количестве.

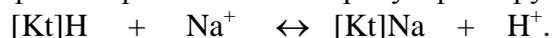
При добавлении к воде химических реагентов снижается ее жесткость. Переведение растворимых форм кальция и магния в осадок осуществляется с помощью щелочей, карбонатов, фосфатов:



Таким же образом из воды можно удалить растворенные соли тяжелых металлов, таких как железо, свинец, медь и др. Соли жесткости удаляются, но общая соленость может даже возрастать. Для глубокой очистки воды от растворенных веществ используют более совершенные физико-химические методы.

### **Ионный обмен.**

Представим себе твердый органический полимер (Kt), внутри которого «вшиты» функциональные группы с кислотной функцией, то есть способные отдавать ионы водорода. Это ионообменная смола, в виде гранул – катионит. Она может менять свои ионы водорода на катионы металлов, находящиеся в водной фазе. Через слой таких гранул фильтруется вода:



Катионы всех металлов, находящиеся в воде переходят в фазу смолы, а ионы водорода – в воду. Пока процесс нормально протекает слева направо, то есть пока смола очищает воду, ионы водорода снижают pH воды и это есть метод технологического контроля процесса. Как только pH начинает повышаться, значит все реакционные центры смолы выработались, процесс фильтрации нужно остановить. Поток воды направляется на колонну со свежим ионитом, а отработанная смола подвергается регенерации, восстановлению. Проводят промывку колонны раствором серной кислоты, то есть равновесие ионного обмена смещают влево, ведут реакцию наоборот, катионит снова заряжается в H-форме и готов для дальнейшей работы.

По такому же принципу осуществляется анионный обмен. Смола анионит содержит ионы гидроксила, способные замещаться на любые анионы в водной фазе:



Пропуская воду последовательно через катионит и анионит, можно провести ее глубокое обессоливание.

Это ионитовые фильтры, есть еще сорбционные, которые работают по принципу поглощения из воды вредных веществ. Как и ионный обмен, сорбция тоже обратимый процесс,

который не может продолжаться до бесконечности.

### Гиперфильтрация (обратный осмос).

Явление осмоса, то есть односторонняя диффузия молекул воды через полупроницаемую мембрану – процесс самопроизвольный, при наличии градиента концентраций, процесс протекает в сторону диффузии воды с большей концентрацией солей, в сторону выравнивания концентраций. А можно сделать и наоборот. Для этого необходимо преодолеть возникающее в системе осмотическое давление. В емкость, разделенную полупроницаемой мембраной, закачиваем соленую воду с помощью насоса высокого давления, при этом необходимо, чтобы давление насоса  $P_{\text{нас}} > P_{\text{осм}}$ . Скорость процесса пропорциональна разности этих давлений:

$$V = K (P_{\text{нас}} - P_{\text{осм}}),$$

где  $K$  – константа осмотической мембраны.

Поскольку осмотическое давление достаточно велико, речь идет о мощном насосе. Уже давно выпускаются установки с ручным приводом для потерпевших кораблекрушение. На спасательном плотике можно получить несколько литров пресной воды из морской. В настоящее время есть предприятия, полностью обеспечивающие себя водой, подготовленной по методу гиперфильтрации.

Наконец, необходимо удалить из воды растворенные в ней газы. Прежде всего это относится к кислороду, именно он является окислителем в коррозионных процессах. Во всех случаях, когда вода горячая, кислород просто недопустим, с повышением температуры скорость процессов разрушения металла многократно возрастает. Процессы удаления растворенного в воде кислорода называются **деаэрацией воды**. Первый и самый простой способ связан с нагреванием воды до  $T=102^\circ\text{C}$ . Растворимость всех газов, в том числе кислорода падает, можно снизить его концентрацию в воде до 0,02 мг/л.

На ТЭЦ работают деаэраторы – аппараты, в которых удаляется кислород из воды системы ГВС (горячего водоснабжения). Вода пропускается через слой раскаленных железных стружек, железо при этом химически связывает растворенный в воде кислород:



Но эффективнее всего связываются даже малейшие остатки растворенного кислорода с помощью очень сильного восстановителя – гидразина. На АЭС применяется так называемый гидразиновый водный режим:



В реакции образуется только азот, являющийся по сути инертным газом, неспособным нанести вред контуру ядерного реактора и сама вода.

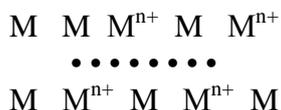
В системе коммунального горячего водоснабжения главная задача связана с сохранением состояния отсутствия кислорода, достигнутого при деаэрации. На ТЭЦ имеются баки-аккумуляторы горячей воды большого объема до  $10000 - 20000\text{м}^3$ , способные обеспечить бесперебойное снабжение горячей водой в часы пик. На зеркале воды в таких баках на переменной ватерлинии плавают слои очищенного индустриального масла с полиизобутиленом – герметик системы ГВС. Он постоянно находится в состоянии плавающего слоя, защищает воду от поступления к ней атмосферного кислорода, то есть от аэрации, а стенки бака – от коррозии.

### Лекция 8. Электрохимические системы

Рассмотрим последний пример систем, состоящих из растворов электролитов и металлов. Такие системы называются **электродами**, в них либо получается электрический ток в результате химических реакций, либо под действием тока на электродах развиваются химические процессы. Пусть  $M$  – любой металл, а  $|$  – его поверхность, то есть граница раздела фаз металл-раствор. Например, металл погружен в раствор собственной соли, содержащий ионы  $M^{n+}$ . В такой системе на поверхности металла возможны следующие реакции:



Кристаллическая структура любого металла представляется в виде атомов ( $M$ ) и ионов ( $M^{n+}$ ):



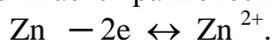
Все металлы – восстановители, способны отдавать электроны. Эти электроны не «привязаны» к своему атому металла, они свободны, общие (•••). Получается структура, называемая атом-ион:  $M \cdot M^{n+} \cdot ne$ . С ней связаны основные металлические свойства, а именно способность проводить электрический ток, тепло, иметь металлический блеск.

Работа переноса единицы электрического заряда (электрона) из бесконечности в данную точку называется **электрическим потенциалом**. Потенциал не может иметь абсолютных значений, это работа, энергия. Мы всегда оперируем понятием разности потенциалов. Работа переноса электрона в разных средах различна. В нашем случае на границе раздела металл – раствор эта работа резко, скачкообразно изменит свое значение при переходе из одной фазы в другую. Сочетание таких фаз есть электродная система, поэтому *скачок потенциала на границе раздела фаз металл – раствор электролита называется электродным потенциалом металла*

( $\mathcal{E}$ ). Процесс разрушения кристаллической структуры металла с выходом иона металла в раствор характеризуется величиной работы выхода иона –  $A_{\text{вых}}$ . Это положительная, эндотермическая величина, зависящая от прочности решетки металла. После выхода иона металла в раствор происходит экзотермический процесс его гидратации с величиной энтальпии  $\Delta H_{\text{гидр}}$ . Для большинства металлов вторая величина больше первой по абсолютной величине:

1.  $M = \text{Mg, Al, Zn, Fe, Cr, Ni, Co}$  и др.  $|A_{\text{вых}}| / |\Delta H_{\text{гидр}}| < 1$

Например, на цинковом электроде, представляющем собой цинковую пластину, погруженную в раствор соли цинка, достигается равновесие:



Подход к этому равновесию начинался со стороны реакции окисления, поэтому цинк и другие металлы первой группы заряжены отрицательно относительно раствора своей соли.

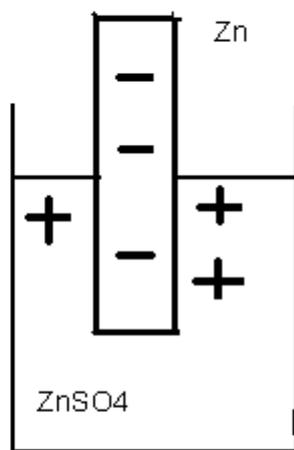
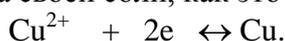


Рис.8.1 Цинковый электрод

Вторая группа металлов  $M = \text{Cu, Ag, Au, Pt}$  и др. Для этих металлов характерна прочная кристаллическая решетка с большой величиной работы выхода иона:  $|A_{\text{вых}}| / |\Delta H_{\text{гидр}}| > 1$ . Реакция окисления, то есть растворения металла маловероятна, процесс начинается с другой стороны, с восстановления катионов металла из раствора. Металлы этой группы будут заряжены положительно относительно раствора своей соли, как это показано на рис.8.2 на примере меди:



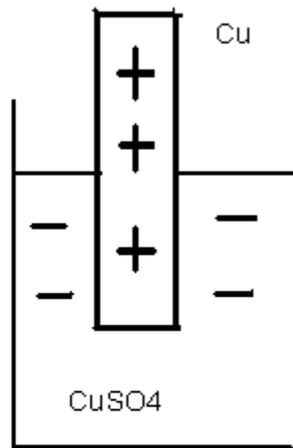


Рис.8.2 Медный электрод

Потенциал металла должен зависеть от природы металла и от концентрации иона металла в растворе. При стандартных условиях, в том числе при стандартной концентрации иона металла в растворе  $C_{M^{n+}} = 1$  моль/л:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 \text{ — стандартный электродный потенциал металла.}$$

Ряд металлов, расположенных по возрастающей величине стандартного электродного потенциала, называют **рядом напряжений** (или рядом активности металлов). Этот ряд представлен в таблице 8.1. Речь идет о главной электрохимической характеристике металла. Позднее будет показано, каким образом получены эти величины, ведь электродный потенциал не имеет абсолютных значений.

Таблица 8.1

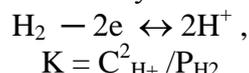
Стандартные электродные потенциалы металлов (Ряд напряжений)

Металл	Электродная реакция	$\varepsilon^0$ , В
Li	$Li + e \leftrightarrow Li$	-3,045
Ca	$Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow Ca$	-2,87
Na	$Na + e \leftrightarrow Na$	-2,71
Mg	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg$	-2,37
Al	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al$	-1,66
Ti	$Ti^{2+} + 2e \leftrightarrow Ti$	-1,63
Mn	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn$	-1,18
Zn	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,762
Cr	$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrow Cr$	-0,74
Fe	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-0,44
Ni	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-0,25
Sn	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn$	-0,136
Pb	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb$	-0,126
H <sub>2</sub>	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0
Cu	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+0,337
Ag	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+0,799

Pt	$\text{Pt}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1,19
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,50

Самые низкие потенциалы имеют активные металлы, наиболее сильные восстановители – это щелочные и щелочноземельные металлы. В другом конце ряда напряжений находятся самые инертные (благородные) металлы. Они плохие восстановители, но их ионы – достаточно сильные окислители.

Электрохимические измерения стандартных потенциалов проведены относительно **электродов сравнения**. В раствор серной кислоты помещается платина, на которую подается газообразный водород:  $(\text{H}_2)\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$ . На платине устанавливается равновесие:



Газообразный водород подают под давлением 1атм, а концентрация серной кислоты такая, чтобы ей соответствовала стандартная концентрация ионов водорода  $C_{\text{H}^+} = 1$  моль/л, тогда:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 \equiv 0$$

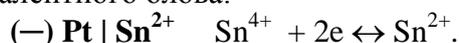
Стандартный потенциал водородного электрода положен равным нулю, это и есть начало отсчета. Ряд напряжений металлов построен относительно водородного электрода.

Поверхность платины в растворе электролита может выполнять только функцию «резервуара» электронов – отдавать или принимать электроны от компонентов раствора. В этом случае электродный потенциал будет служить мерой окислительно-восстановительной способности самого раствора, это так называемые **окислительно-восстановительные (red-ox)** электроды. Например, погружаем платину в раствор окислителя – соли трехвалентного железа. На поверхности платины протекает реакция восстановления ионов трехвалентного железа до двухвалентного состояния:



Необходимые для реакции электроны предоставляет платина, в любом металле есть свободные электроны.

Если погрузить платину в раствор восстановителя, она будет заряжена отрицательно относительно такого раствора, поскольку платина будет принимать на себя электроны от восстановителя, например двухвалентного олова:



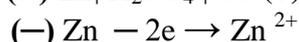
Потенциалы таких систем называют **red-ox- потенциалами**. Это количественная характеристика силы окислителя или восстановителя. Чем больше red-ox- потенциал, тем выше окислительная способность. С восстановительной активностью наоборот. Можно по другому: в любой паре веществ партнер с большим red-ox- потенциалом будет выступать в роли окислителя. Ниже приведены в табл.8.2 значения потенциалов некоторых red-ox-систем.

Таблица 8.2

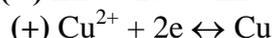
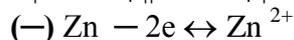
Окислительно-восстановительные потенциалы

Форма		Электродная реакция	$\varepsilon^0, \text{В}$
окисленная	восстановленная		
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$	- 0,17
$\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$\text{OH}^-$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2e \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36

Двухэлектродная обратимая система, в которой энергия химической реакции преобразуется в электрическую, называется **гальваническим элементом**. Первый химический источник тока создал Вольт. Медную и цинковую пластины он соединил тканью, пропитанной раствором серной кислоты:



Из-за выделения газообразного водорода такая система не получается обратимой, она работает только на разряд. Обратимость достигается на той же медно-цинковой основе при использовании медного и цинкового электродов в растворах своих солей (элемент Даниэля – Якоби):



Элемент изображен на рис.7.2. Электродов нужно обязательно два. Если просто погрузить металлический цинк в раствор сульфата меди, начнется обычная окислительно-восстановительная реакция с прямой передачей электронов от восстановителя (Zn) к окислителю ( $\text{Cu}^{2+}$ ), цепь отсутствует, электрического тока не получится. Цинк, как металл первой группы заряжен отрицательно относительно раствора своей соли, а медь – положительно. Медная и цинковая пластины соединены электрическим проводником (металлом), растворы солей цинка и меди соединяют также раствором электролита, обычно трубка, наполненная раствором хлористого калия, ее называют электролитическим ключом. Вот тогда поток свободных электронов начнет движение в направлении от цинка к меди (от минуса к плюсу).

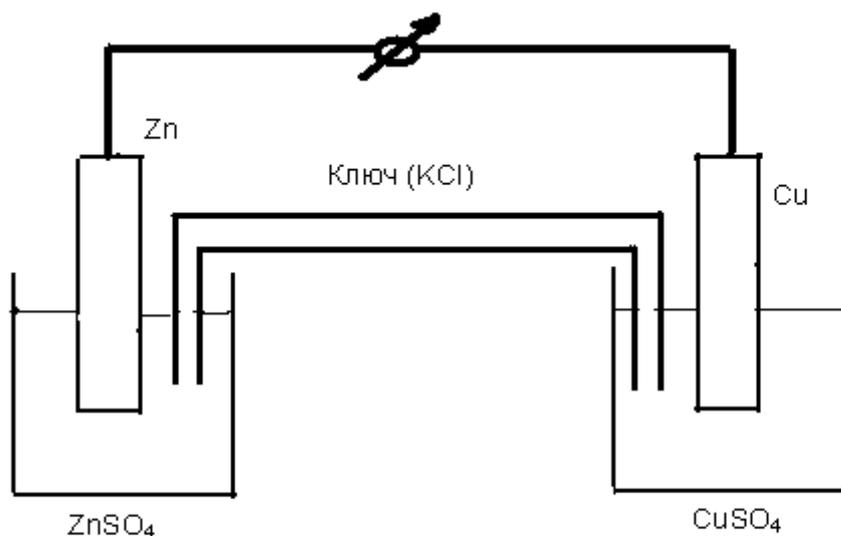


Рис. 8.3 Элемент Даниэля – Якоби

На цинковом электроде происходит реакция окисления цинка, а на медном электроде – реакция восстановления катионов меди.

*Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется **анодом**.*

*Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется **катодом**.* В гальваническом элементе анод имеет знак «Минус», а катод – «Плюс».

Суммарная работа, производимая электрическим током называется **электродвижущей силой (э.д.с.)** элемента (E)

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}}$$

Медь – катод, цинк – анод. В общем случае э.д.с. гальванического элемента равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_{\text{катода}} - \varepsilon_{\text{анода}}$$

По своему физическому смыслу э.д.с. есть величина неотрицательная, в паре металлов катодом будет выступать тот металл, у которого потенциал больше:  $\varepsilon_{\text{катода}} > \varepsilon_{\text{анода}}$ , при этом один и тот же металл может выступать как в роли анода, так и катода в зависимости от партнера.

При стандартных концентрациях растворов меди и цинка 1 моль/л, э.д.с. этого элемента составит:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,762) = 1,1\text{В}$$

Для достижения больших значений электродвижущих сил необходимо раздвигать в стороны пары металлов в ряду напряжений, например в системе магний – серебро разность потенциалов составит уже более 3В. Для получения еще больших значений э.д.с. собирают батарею элементов с их последовательным соединением.

Химические источники тока нашли еще более широкое применение, если бы удалось преодолеть их главный недостаток – нестабильность во времени значений потенциалов электродов. Состояние равновесия возможно только при отсутствии тока в цепи. В зависимости от величины тока эти потенциалы «съезжают» от своих исходных равновесных значений.

Смещение потенциала электрода от исходного равновесного значения называется **поляризацией электрода**. Изменение во времени потенциала анода – **анодная поляризация** ( $\Delta\varepsilon_a$ ). При этом потенциал анода смещается в положительную сторону от исходного значения. Потенциал катода вследствие **катодной поляризации** ( $\Delta\varepsilon_k$ ) смещается в отрицательную сторону от своего начального значения. Потенциалы электродов сближают значения разность потенциалов (э.д.с.) снижается, и в конечном счете стремится к нулю:

$$E = \varepsilon_k - \varepsilon_a \rightarrow 0.$$

При  $E = 0$  происходит прекращение работы гальванического элемента, это состояние полной поляризации.

Основных причин нестабильности значений потенциалов две. Первая связана с медленным протеканием процессов диффузии ионов в растворе электролита – это так называемая **концентрационная поляризация**. Вторая причина химическая, это замедление работы из-за кинетических проблем у самой электродной реакции окисления или восстановления. Такую поляризацию называют **электрохимической или перенапряжением** ( $\eta$ ).

Для снижения последствий концентрационной поляризации необходимо «заставить» ионы перемещаться быстрее, для этого раствор можно нагреть или перемешивать. Надежность работы батарейки определяется величиной тока. Чем меньше ток, тем поляризация меньше и элемент работает дольше (аккумулятор телефона в режиме ожидания). При увеличении силы тока электроды поляризуются очень сильно. Все основные усилия компаний-производителей химических источников тока направлены на решение проблемы снижения поляризуемости электродов, здесь все имеет значение – состояние поверхности электрода, его форма, состав электролита и т.д.

Представим себе теперь противоположный случай двухэлектродной системы, в которой под действием электрической энергии в растворе или расплаве электролита происходят окислительно-восстановительные реакции – процессы **электролиза**. Для электролиза необходим источник постоянного тока. Кроме того, нужна ванна с электролитом, называемая **электролизером** и два электрода. Важно то, из какого материала изготавливается анод. На аноде (при электролизе это положительно заряженный электрод) протекает процесс окисления. Большинство металлических материалов окисляются под действие электрического тока, материал катода особого значения не имеет. На этом электроде происходит реакция восстановления и необходимо лишь его способность проводить ток. Например, рассмотрим процесс электролиза раствора серноокислого цинка. В качестве анода используем металлический цинк, а в роли катода – медную пластину. Схема установки представлена на рис.8.4.

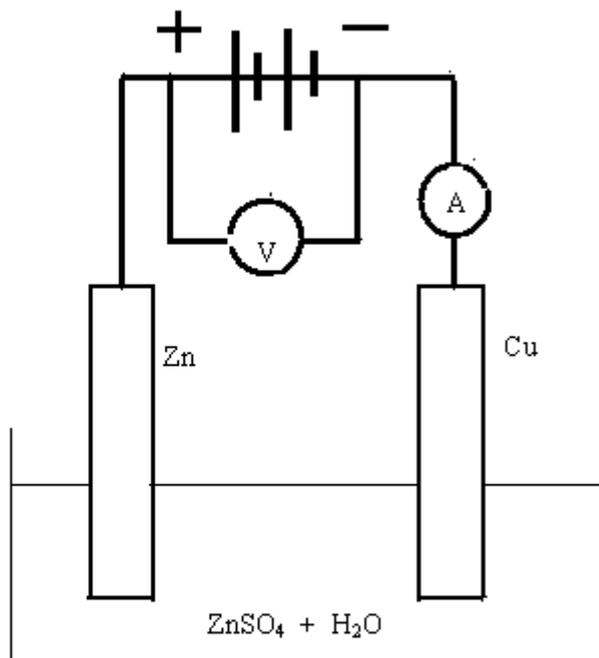
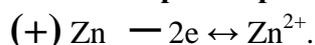
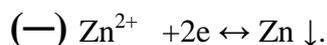


Рис.8.4 Электролиз раствора сульфата цинка

Под действием электрического тока на цинковом аноде начнется реакция его окисления, материал анода растворяется. Такие аноды так и называют **растворимыми**:



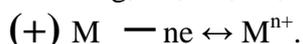
Катионы цинка, имеющиеся в растворе при диссоциации сульфата, диффундируют к поверхности отрицательно заряженного катода и восстанавливаются на нем:



На поверхности меди образуется слой металлического цинка. Процесс называют гальваническим цинкованием, так на металл можно нанести слой или слои других металлов с целью защиты от коррозии или для улучшения внешнего вида изделия. Процесс используется также на предприятиях цветной металлургии. Полученные в результате металлургических операций металлические медь, никель, кобальт загрязнены другими металлами, серой. Окончательная очистка проводится в цехах электролиза. Изделия погружаются в ванны и выполняют роль растворимого анода, на катоде осаждается только нужный чистый металл. Электролитической очисткой получают катодную медь, никель, кобальт. Обсудим все возможные конкурирующие процессы при электролизе *растворов* электролитов.

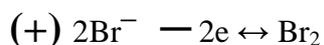
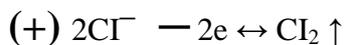
#### 1. Анодные процессы.

1.1 Анод растворимый. Материал анода  $M = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sn}$  и др.:



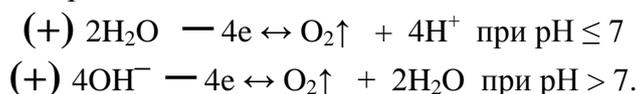
1.2 Анод инертный (графит, Pt, Ti, Nb).

Возможны варианты. Все анионы можно разделить на две группы. **В первую** относятся анионы бескислородсодержащих кислот типа  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Эти анионы окисляются легко:



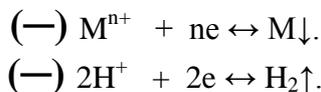
Во вторую группу относят сложные анионы с кислородом типа сульфатного  $\text{SO}_4^{2-}$ , карбонатного  $\text{CO}_3^{2-}$ , фосфатного  $\text{PO}_4^{3-}$ , нитратного  $\text{NO}_3^-$  и др. У этих анионов высокий потенциал окисления, больше, чем у воды, поэтому происходит процесс окисления молекулы воды. В щелочной среде высокая концентрация гидроксидных анионов, которые окисляются

также легко. В зависимости от pH:

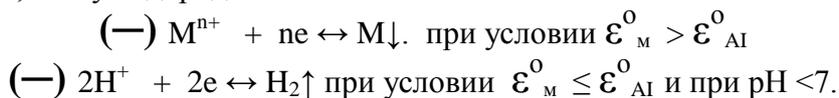


## 2. Катодные процессы.

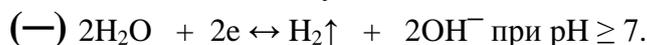
На этом электроде конкурируют два процесса восстановления:



Реакция восстановления водорода имеет сложный механизм и сильно заторможена, то есть заполяризована. Потенциал водорода сильно смещен в отрицательную сторону и оказывается на месте алюминия. У всех металлов, расположенных в ряду напряжений ниже алюминия, потенциал оказывается больше, чем у водорода. Такие металлы и восстанавливаются на катоде:



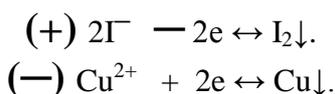
Ионы водорода в больших концентрациях есть в кислой среде, в нейтральной или щелочной среде с выделением водорода восстанавливается молекула воды:



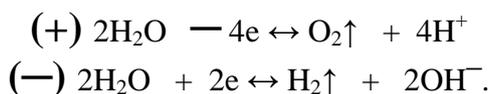
Некоторые примеры.

Электролизу подвергается водный раствор йодистой меди  $\text{CuI}_2$ . Анод инертный (по умолчанию).

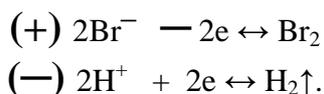
Ион иода может окисляться, а ион меди легко восстанавливаться, так как  $\mathcal{E}_{\text{Cu}}^0 > \mathcal{E}_{\text{Al}}^0$ .



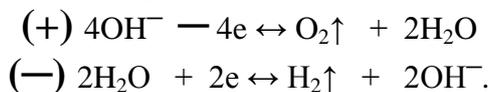
Пропускаем электрический ток через раствор фосфата калия  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Фосфат -ион не окисляется, а катион калия не восстанавливается. Имеет место электролиз воды. Сама вода практически не пропускает электрический ток, поэтому для ее электролиза делают добавки нейтрального по отношению к этому процессу электролита, который сам не подвергается электролизу:



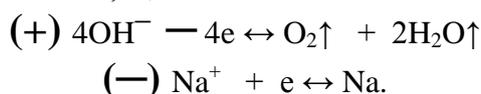
Имеем раствор бромистоводородной кислоты  $\text{HBr}$ :



Проводим электролиз раствора гидроксида натрия:



Вместо раствора используем расплавленный гидроксид. Температура расплава выше  $100^\circ\text{C}$ , вода улетает из электролизера в виде пара, на катоде образуется металлический натрий. Именно так и получают все активные щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий:



## Лекция 9. Строение вещества. Атом

В конце 19-го века Э.Резерфорд экспериментально обосновал свою планетарную модель строения атома. Он установил, что поток  $\alpha$ -частиц (положительно заряженных ядер гелия) проникает сквозь атом практически без препятствий, вероятность отклонения  $\alpha$ -пучка от исходного направления оказалась крайне невелика. Отсюда было и высказано предположение, что атом состоит из небольшого по объему тяжелого положительно заряженного ядра (протоны и

нейтроны) и легкой электронной оболочки. Электроны, как планеты вокруг солнца, вращаются вокруг центрального ядра. При линейном размере атома  $10^{-8}$  см ядро составляет только  $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  см. Электрон легче протона в 1840 раз. При всей простоте, модель имела существенные противоречия. Во-первых, в соответствии с законами классической физики такой атом не мог быть устойчивой структурой, поскольку отрицательно заряженный электрон при круговом движении вокруг положительно заряженного ядра, обязан излучать, то есть терять энергию и постепенно понижать радиус своей орбиты до нуля. Далее, в этой модели радиусы орбит ничем не ограничены, могут быть любыми. Если нагреть атом, электроны при этом возбуждаются, переходят на более высокие орбиты, а затем при возвращении излучают энергию. Такой спектр должен быть сплошным, в нем должны присутствовать все частоты (длины волн). Второе противоречие модели связано с необъяснимостью линейчатого характера спектров атомов. В их содержится определенный набор линий, то есть только определенных длин волн.

Противоречия модели успешно преодолел Н.Бор в 1913 году. Он предложил три знаменитых постулата:

1. Электрон, если он находится на **стационарных** орбитах, не должен излучать энергию. Стационарный – значит устойчивый во времени.
2. Энергия излучается или поглощается только при переходе с одной стационарной орбиты на другую.
3. Энергия выделяется (поглощается) в виде **квантов**.

В обычном, невозбужденном состоянии электроны вращаются вокруг ядра на стационарных орбитах. Под энергией электрона в атоме понимается его энергия взаимодействия с ядром. Она равна нулю при бесконечном удалении электрона. По мере приближения электрона к ядру энергия снижается, то есть она отрицательна по знаку. Переход на более низкую орбиту связан с выделением (излучением) энергии, а переход на более высокую орбиту (возбуждение) – с ее поглощением. Бор использовал также положения квантовой теории света М.Планка. Пусть стационарные орбиты имеют свои номера: 1,2,3,4 и т.д. Энергия кванта (порции) света:

$$E = h\nu,$$

где  $\nu$  – частота, величина, обратная длине волны  $\lambda = c/\nu$  ( $c$  – скорость света).

Для атома водорода Н.Бор оценил радиусы стационарных орбит, скорость вращения электрона, энергии электрона на всех орбитах. Тогда получилось, что разность энергий первой и второй разрешенных стационарных орбит:

$$E_2 - E_1 = h\nu_1,$$

$$E_3 - E_1 = h\nu_2, \text{ и так далее.}$$

Рассчитанный таким образом набор частот  $\nu_n$  идеально совпал с экспериментально известными линиями атомного спектра водорода. Более того, Бор предсказал положение неизвестных линий в дальней ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Постулаты получили блестящее экспериментальное подтверждение. С простейшим одноэлектронным атомом водорода все получилось, но для расчетов более сложных многоэлектронных структур потребовались принципиально другие подходы. Механика, получившая развитие в двадцатых годах прошлого века получила название *квантовой механики*. Квантованный – значит дискретный, не непрерывный.

#### *Некоторые принципы квантовой механики*

1. Электрон имеет необычную, не имеющую аналогов в макром мире, **двойственную природу**. С одной стороны, это частица, имеющая свою массу и элементарный отрицательный заряд. С другой стороны, было открыто явление дифракции электронов – чисто волновое свойство. В обычном представлении эти понятия несовместимы. Так, энергия светового кванта связана с его массой и скоростью:

$$E = mc^2, \text{ а с другой стороны}$$

$$E = h\nu,$$

$$\nu = c/\lambda$$

Длина волны светового кванта:

$$\lambda = h/mc.$$

Луи-де-Бройль предположил, что это очевидное соотношение справедливо также для электрона, длина волны электрона  $\lambda_e$ :

$$\lambda_e = h/m_e v_e.$$

Например, для обычной пылинки с массой 0,01мг, получается длина волны  $\lambda = 10^{-21}$  см. Такую волну невозможно зафиксировать, говорить о волновых свойствах пылинки не имеет смысла, это обычная частица. Масса электрона  $m_e = 9 \cdot 10^{-28}$ г. такой массе соответствует длина волны  $\lambda_e = 7 \cdot 10^{-8}$  см, то есть порядка линейного размера атома. Такая длина волны может быть обнаружена экспериментально.

**2. Волновое уравнение.** Электрон обладает волновыми свойствами и его состояние в атоме может быть описано с помощью уравнения *стоячей* волны (речь идет именно о стоячей волне, то есть ограниченной размерами атома. Наглядная модель – гитарная струна, меняя длину грифа, получаем звуковое колебание разной частоты. Пусть состояние электрона в атоме может быть описано с помощью некоторой функции его состояния, называемой *волновой функцией*, зависящей от координат электрона в пространстве:

$$\psi = \psi (x,y,z).$$

Сама волновая функция может не иметь определенного физического смысла, а вот  $\psi^2 dV$  определяет плотность вероятности нахождения электрона в элементарном (бесконечно малом) объеме пространства  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ . Сферическое электронное облако атома водорода есть облако плотности вероятности. Считаем, что вероятность нахождения электрона внутри сферы составляет 95%, а 5% - снаружи. Эта сфера называется *граничной поверхностью*. Облако электрона не является физическим облаком, это математическое представление. Волновое уравнение Шредингера выражает энергию электрона в атоме в зависимости от волновой функции:

$$(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) \psi + (8\pi^2 m/h^2) (E - V) \psi = 0$$

Сумма вторых частных производных называется оператором Лапласа,  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $E$  – его общая энергия,  $V$  – потенциальная энергия.

Все операторы сводят в один, который называют оператором энергии (гамильтонианом) **H**:

$$H\psi = E \cdot \psi.$$

**3. Вариационный принцип.** Уравнение Шредингера является дифференциальным уравнением второго порядка, для нахождения энергии электрона интегрирование ведут в виде:

$$E = \int \psi H\psi dV / \int \psi^2 dV,$$

К сожалению, получается одно уравнение с двумя неизвестными, поскольку вид волновой функции неизвестен. Для решения подобных сложных вычислительных задач используется метод последовательных приближений. Выбирается практически любая волновая функция  $\psi_1$ , при подстановке которой в уравнение находится первое значение энергии  $\epsilon_1$ , затем делается «шаг», выбирается значение волновой функции  $\psi_2$ , ищут соответствующее решение уравнения  $\epsilon_2$  и так много раз ( $n$ ). Фактически вычислительная машина решает циклическую задачу, в таком виде она поставлена некорректно, необходимо указать условие выхода из цикла, когда машина должна остановить счет. Таким условием является принцип минимума энергии: наиболее вероятно то значение энергии, которое минимально:

$$\epsilon_n \geq E.$$

В настоящее время все атомные волновые функции уже известны и вычислены с высокой степенью точности.

**4. Принцип квантования (квантовые числа).** Энергию электрона на  $n$ -ой стационарной орбите Н.Бор находил по следующей формуле:

$$E_n = (2\pi^2 m e^4) / (h^4 n^2),$$

где  $n=1,2,3,4\dots$  - число натурального ряда, остальные величины – константы. Энергия электрона таким образом обратно пропорциональна квадрату числа **n**, которое Бор назвал *главным квантовым числом*. Если представить атом в одномерной модели, то на некотором отрезке (длине атома) может быть размещена одна полуволна электрона, две, три и т.д. Вот почему это число именно целое. У Бора электрон вращался вокруг ядра по круговой орбите. Для определения окружности необходим только ее радиус, то есть достаточно одного числа. Разность энергий стационарных орбит сильно зависит от величины **n**:

$$E_2 - E_1 \sim 1/2^2 - 1/1^2,$$

$$E_3 - E_2 \sim 1/3^2 - 1/2^2,$$

$$E_4 - E_3 \sim 1/4^2 - 1/3^2 \text{ и т.д.}$$

_____	n=4
_____	n=3
_____	n=2
_____	n=1

При движении снизу вверх рост энергии. Такую систему называют **уровнями энергии** электрона в атоме. Второй уровень расположен очень далеко от первого, третий ближе ко второму, то есть по мере роста **n** происходит сближение уровней, при  $n = \infty$  квантование исчезает, уровни сливаются в полосу. Это соответствует состоянию свободного электрона, не связанного с ядром., энергии отрыва электрона от атома. Такой электрон может иметь любую энергию (какую может создать ускоритель частиц), а в составе атома энергия электрона главным образом зависит от **n**. Именно поэтому число называется главным квантовым числом. Нижнее значение единица (первый уровень), а верхнее не больше семи, именно столько периодов в периодической системе элементов. Число **n** определяет номер периода элемента в системе. Электронная оболочка элементов первого периода имеет один уровень энергии, второго периода – два и т.д. до седьмого периода.

При переходе к двумерной модели необходимо ввести второе квантовое число. Оно называется побочным (азимутальным), обозначается **l** и может изменяться в зависимости от **n**:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1).$$

Приняты буквенные обозначения: 0 – s, 1 – p, 2 – d, 3 – f. Это число определяет (квантует) длину вектора орбитального магнитного момента электрона в атоме. Эта длина может иметь только определенные значения в зависимости от значения побочного квантового числа. Число **l** также оказывает влияние на энергию электрона, но в меньшей степени. Так, при **n = 1** **l = 0** (s), при **n = 2** **l = 0, 1** (s,p) и т.д. Образуется так называемая система *энергетических подуровней* в пределах каждого уровня. Главное квантовое число пишут цифрой, а побочное – буквой:

_____	3d
_____	3p
_____	3s
_____	2p
_____	2s
_____	1s

Это квантовое число определяет также форму электронного облака. На рис.9.1 изображен график радиального распределения квадрата волновой функции 1s (r – любой радиус от ядра).

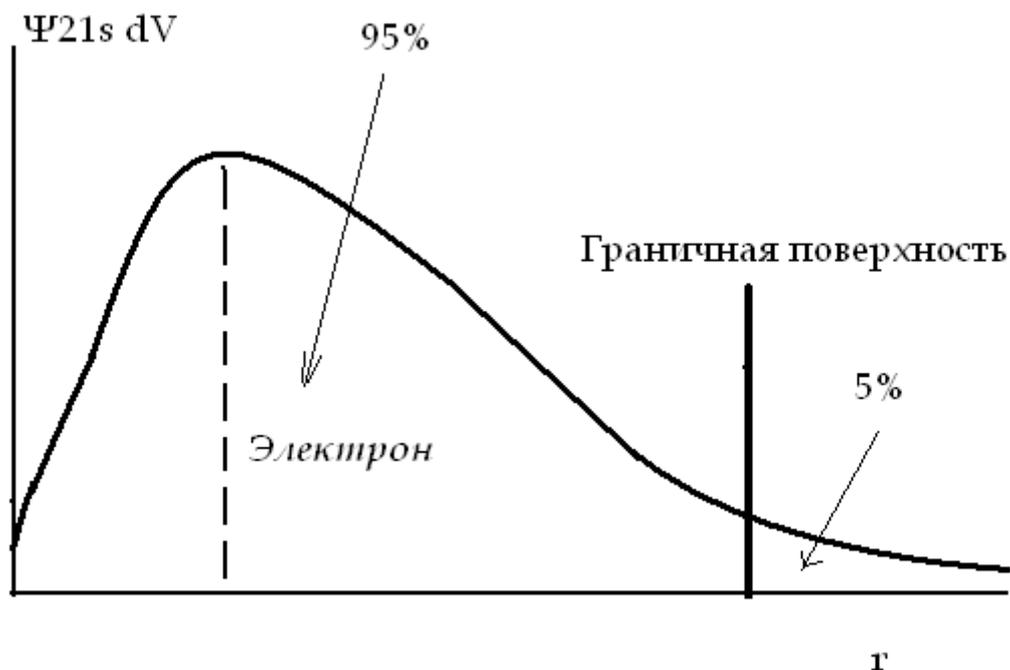


Рис.9.1 Радиальное распределение функции  $\Psi^2_{1s} dV$

Известно явление захвата 1s- электрона ядром, поэтому кривая вероятности начинается не с начала координат, а выше, затем вероятность нахождения электрона растет, достигает максимума на расстоянии  $0,53\text{\AA}$  от ядра (радиус первой орбиты электрона в атоме водорода у Бора), и затем кривая вероятности асимптотически приближается к оси абсцисс. Электрон – это площадь под кривой. До линии граничной поверхности сосредоточено 95% электрона, а после нее – оставшиеся 5%. Поскольку это радиальное распределение, в пространстве получается сферическое облако 1s-электрона. Для волновой функции 2p такое распределение имеет иной вид, представленный на рисунке 9.2.

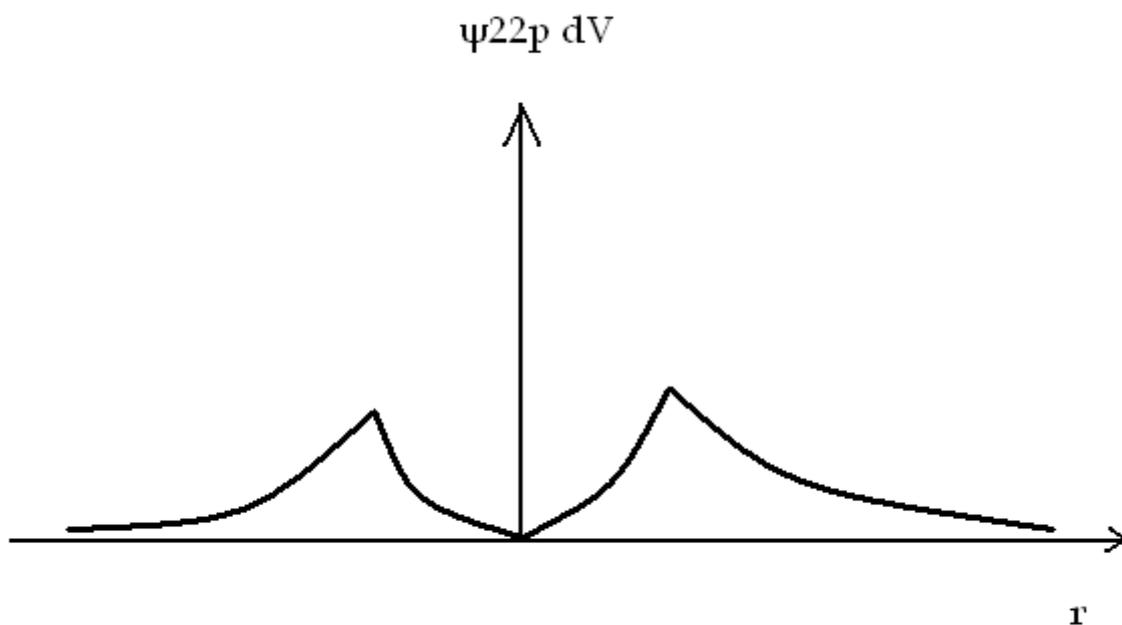


Рис.9.2 Распределение функции 2p

Производя вращение вокруг оси «г», получается гантелеобразное облако р-электрона. Для d-электронов это облако имеет еще более сложную форму.

При переходе к трехмерной модели, вводится третье квантовое число – магнитное **m**. Квантуется не только длина вектора магнитного момента электрона, но и его положение в пространстве. Это число не оказывает влияния на энергию электрона, поэтому его установили при наложении внешнего магнитного поля, поэтому и назвали магнитным. Число **m** изменяется в зависимости от побочного квантового числа и может принимать значения от  $-l$  до  $+l$ , включая ноль:

$$m = -l \dots 0 \dots +l.$$

Например, при  $l = 2$  разрешено пять значений  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ . Положение вектора в пространстве задается его проекцией на какую-либо ось, эти значения **m** соответствуют пяти проекциям вектора магнитного момента, например на направление внешнего магнитного поля:

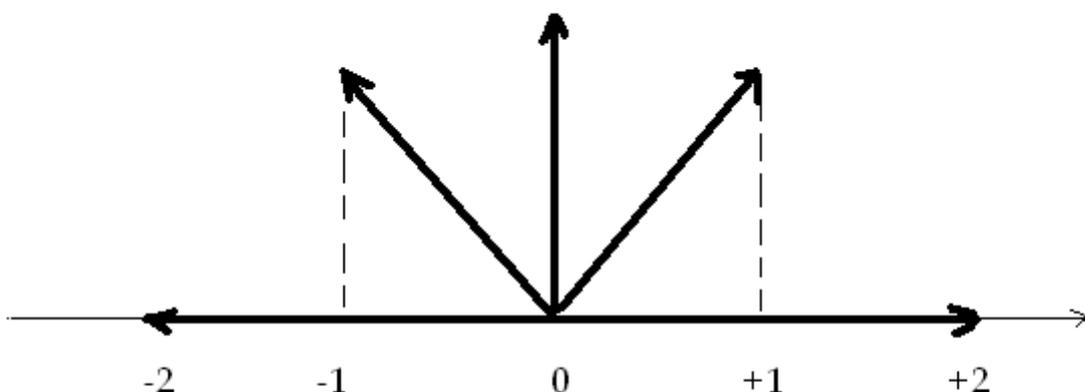


Рис.9.3 Проекция вектора магнитного момента электрона при  $l = 2$

Совокупность трех квантовых чисел  $n, l, m$  образует **атомную электронную орбиталь (АО)** – место наиболее вероятного нахождения электрона в атоме. Будем изображать ее в виде ячейки



АО



Один неспаренный электрон на АО



Два (спаренные) электрона на АО

Электрон на АО изображают в виде стрелки, ее направление (вверх - вниз) связано с четвертым квантовым числом – спиновым (**S**). Спин – это еще одно свойство электрона, постулат квантовой механики. Число **S** может иметь два значения, противоположные по знаку:

$$S = \pm 1/2.$$

Спин электрона не имеет физического смысла, можно, правда, говорить о собственном магнитном моменте электрона, не связанным с орбитальным движением вокруг ядра. На одной атомной орбитали могут находиться один или два электрона. В последнем случае спины должны быть антипараллельны ( $+1/2$  и  $-1/2$ ).

Впервые структуру периодической системы элементов с точки зрения строения атома обосновал физик В. Паули. Он сформулировал знаменитый принцип (запрет): *в атоме не может*

быть двух электронов, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа. Электроны должны чем-то различаться. Если они находятся на разных энергетических уровнях, значит у них разные главные квантовые числа. На одном уровне есть подуровни, отличающиеся побочным квантовым числом. На одном подуровне электроны могут отличаться магнитным квантовым числом, то есть находятся на разных орбиталях. И, наконец, на одной орбитали максимально можно разместить два электрона с противоположно направленными спинами. Из этого принципа следуют два важных следствия.

Максимальное число электронов (емкость) энергетического уровня:

$$\chi_n = 2n^2.$$

В первом периоде (n=1) возможно не более **двух** электронов, при n=2 – **8**, n=3 – **18** и при n=4 – **32** электрона. Действительно, в самом большом шестом периоде системы 32 химических элемента, а самый короткий период – первый, там только два элемента.

Емкость энергетического подуровня можно определить следующим образом. Число возможных АО на подуровне зависит числа значений **m** от – **l** до + **l**, а также значение «0». Всего (2l + 1) значение, а на каждой АО максимально размещается два электрона. Емкость подуровня:

$$\chi_l = 2(2l + 1).$$

Таблица 9.1

Емкость энергетического подуровня

Подуровень	Число АО	Число электронов
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14

Действительно, элементов, у которых заполняется s-подуровень, в периоде два (щелочной и щелочноземельный металлы), это металлы первой и второй групп системы, далее с третьей группы до инертных газов размещены шесть p-элементов. Элементов дополнительных подгрупп в периоде десять (d-элементы), а лантанидов и актинидов (f-элементы) – по четырнадцать.

Орбитали одного подуровня, например 2p, равноценны, магнитное квантовое число не оказывает влияния на энергию электрона, поэтому несколько орбиталей одного типа изображают в виде линейки ячеек, имея в виду, что по оси ординат снизу вверх – энергия электрона:

2p - подуровень



3d - подуровень



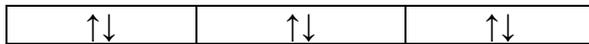
Заселение электронами орбиталей подуровня начинается с любой свободной орбитали:



Второй электрон занимает вакантную орбиталь с тем же спином, в этом случае энергия межэлектронного отталкивания несколько меньше, такой вариант заселения выгоднее энергетически:



Третий электрон занимает последнюю свободную орбиталь, так что суммарный спин получается 1,5 (1/2+1/2+1/2). Остальные три электрона размещаются на уже занятые орбитали с понижением суммарного спина.



Такой порядок заселения орбиталей сформулирован в виде правила Гунда: *Электроны заселяют орбитали подуровня таким образом, что суммарный спин их максимален.*

На основании принципа Паули можно составить схемы электронных оболочек атомов периодической системы – **электронные паспорта элементов**. Еще необходимо учитывать принцип минимума энергии, заселение в сторону увеличения энергии:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \dots$$

#### *1 период системы.*

$n=1, l=0 (s), m=0, s=\pm 1/2$ . Имеем одну орбиталь на s-подуровне, на ней можно разместить один или два электрона. Число электронов указывается в верхнем индексе:  $1s^1$  – первый элемент системы – водород.  $1s^2$  – гелий, электронная оболочка уровня полностью заполнена, получается самый инертный газ, не вступающий ни в какие реакции, даже с кислородом.

#### *2 период системы.*

$n=2, l=0,1 (s,p)$   
 $1s^2 2s^{1-2}$  Заполняем s-подуровень. Получаем элементы литий и бериллий. При заселении 2p-подуровня «проходим» элементы от бора до неона:  $1s^2 2s^2 2p^{1-6}$  (B – Ne). В конце периода снова инертный газ, похожий на гелий.

#### *3 период системы.*

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1-2}$  Первые элементы периода натрий и магний. Далее идет 3p-подуровень от алюминия до аргона:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1-2} 3p^{1-6}$  (Al – Ar). Далее будем сокращать запись паспорта и представлять заселение орбиталей только последнего энергетического уровня, который еще называется валентным, ответственным за все химические свойства элемента. Паспорт предыдущего инертного газа будем обозначать символом элемента в квадратных скобках:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1-2} 3p^6 = [\text{Ar}].$$

#### *4 период.*

После подуровня 3p должен следовать 3d. Однако, по мере роста главного квантового числа уровни сближаются, и подуровни 3d и 4s оказываются очень близкими по энергии. Когда они не заняты, 4s оказывается чуть ниже, а когда на 3d появляется хотя бы один электрон, он опускается и 4s оказывается снаружи.

$[\text{Ar}] 4s^{1-2}$  элементы калий и кальций (K, Ca),

$[\text{Ar}] 3d^{1-10} 4s^2$  – декада d-элементов от скандия до цинка (Sc – Zn),

$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^{1-6}$ . Период заканчивается шестеркой p-элементов от галлия до криптона (Ga – Kr).

#### *5 период.*

Этот период полностью повторяет четвертый.

$[\text{Kr}] 5s^{1-2}$  рубидий и стронций (Rb, Sr).

$[\text{Kr}] 4d^{1-10} 5s^2$  d-элементы от иттрия до кадмия (Y – Cd).

$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^{1-6}$  элементы от индия до ксенона (In, Xe).

#### *6 период.*

Самый большой период, в котором 32 элемента. После того, как начинается заполнение 5d-подуровня у лантана, доходит очередь до пропущенного 4f-подуровня.

$[\text{Xe}] 6s^{1-2}$  цезий и барий (Cs, Ba).

$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$  лантан (La).

$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$  d-электрон переходит на низший 4f-подуровень, таким образом у церия получается сразу 4f<sup>2</sup>:  $[\text{Xe}] 4f^2 5d^0 6s^2$  – Ce.

$[\text{Xe}] 4f^{3-14} 5d^0 6s^2$  редкоземельные элементы от празеодима до иттербия (Pr – Yb).

$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$  последний лантанид – лютеций (Lu).

$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{2-10} 6s^2$  продолжение заселения 5d-подуровня от гафния до ртути (Hf – Hg).

$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^{1-6}$  последние p-элементы периода от таллия до радона (Tl – Rn).

Седьмой период повторяет шестой, только он не закончен. Все элементы конца системы радиоактивны, крайне нестабильны. Перейдем к значительно более сложным молекулярным системам. Теория молекулярного строения должна, прежде всего указать причину образования химической связи между атомами и объяснить понятие валентности.

### Лекция 10. Молекула. Метод валентных связей (ВС)

Пусть А и В – атомы, которые взаимодействуют между собой с образованием молекулы типа АВ:



Вне зависимости от типа образуемой молекулы (двухатомной, многоатомной) реакция слева направо всегда сопровождается снижением энтропии  $\Delta S < 0$ . Таким образом, процесс возможен только с выделением тепла. Необходимо  $\Delta H < 0$ . Химическая связь может быть образована только с выделением тепла. Чем больше выделяется энергии, тем прочнее образуется химическая связь между атомами А и В. Например, при взаимодействии атомов водорода с образованием молекулы:



Величину теплового эффекта называют энергией химической связи.

Одна из основных теорий химической связи называется **методом валентных связей (ВС)** или электронных пар. Химическая связь образуется при сближении целых атомов, при этом электроны атомов занимают общую орбиталь, образуют пару, например, при сближении атомов водорода:



Радиус первой орбиты Бора составляет  $0,53 \text{ \AA}$ , при сближении атомов до соприкосновения электронных облаков расстояние между ядрами удваивается до  $1,06 \text{ \AA}$ . Сближение атомов продолжается, электронные облака начинают перекрываться, происходит наложение (суперпозиция) или для волновых процессов это явление называется *интерференцией* волн. Равновесное расстояние между ядрами в молекуле водорода составляет  $0,74 \text{ \AA}$ , которое называется *длиной химической связи*.

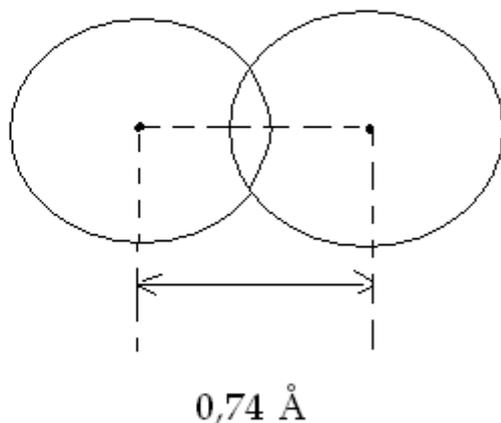


Рис.10.1 Молекула водорода

Важно, чтобы спины электронов были противоположны, два электрона с параллельными спинами не могут занять одну орбиталь, в этом случае происходит простое межэлектронное отталкивание отрицательно заряженных облаков, как это показано на рисунке 10.2.

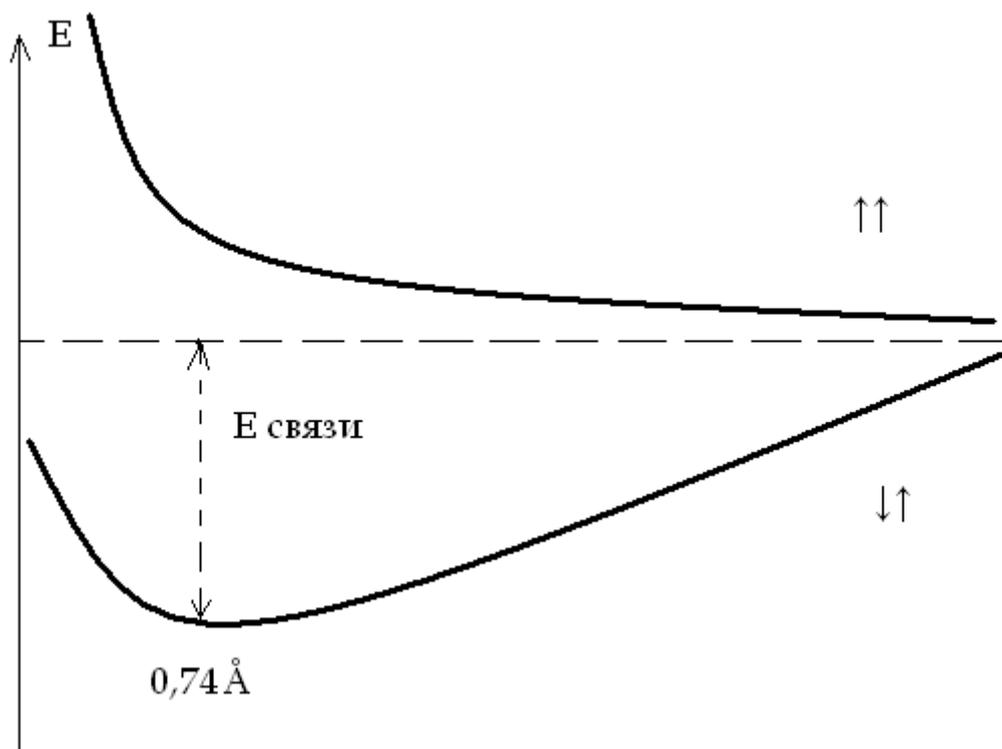


Рис.10.2 Влияние спинов сближающихся электронов

Химическая связь, полученная наложением электронных облаков называется **ковалентной**.

Какие же электроны атомов при сближении образуют такую связь? Метод валентных связей (ВС) использует два основных приближения.

*1. Валентное.*

Химическую связь могут образовывать только электроны последнего, внешнего энергетического уровня, который поэтому и называется валентным. Внутренние электроны (остов) участия в связи не принимают. Это приближение совершенно правомерно, не могут внутренние электроны разных атомов перекрываться друг с другом по соображениям симметрии.

*2. Схема спаривания.*

Общую электронную пару образуют неспаренные электроны валентного уровня атомов. У атома водорода один единственный электрон, он же валентный, образующий пару. Химическую связь в молекуле водорода часто изображают двумя точками:



Если же у атома на валентном уровне несколько электронов, выбирают неспаренные, например у атома кислорода на внешнем уровне шесть электронов:  $\dots 2s^2 2p^4$ .

2p

	↓↑	↑	↑
↓↑			

2s

Из шести два электрона неспарены, именно они образуют две общие пары с другим атомом кислорода:



Атом кислорода образует две химических связи. Валентность в методе ВС – это число неспаренных электронов атома. Еще пример. У атома хлора в нормальном состоянии один

неспаренный электрон на 3p – подуровне:

3p

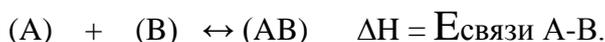
	↓↑	↓↑	↑
↓↑			

3s

Получаем одновалентный хлор (HCl). Чуть выше по энергии на третьем уровне есть еще полностью свободный подуровень 3d с пятью орбиталями. Достаточно небольших затрат энергии, чтобы перевести на него по одному электрону из трех пар на 3p и 3s. Получатся 3,5,7 неспаренных электронов и, соответственно, хлор более высокой валентности. Энергетические затраты при этом будут компенсированы выделением энергии при образовании новых химических связей. 3,5,7 – это возбужденные валентности хлора.

Образующаяся перекрыванием АО ковалентная связь характеризуется **прочностью**, которая определяется ее энергией и длиной.

Понятие энергии связи строго определено только в случае двухатомных молекул. Энергией связи двухатомной молекулы называется изменение энтальпии реакции образования молекулы из атомов в газовой фазе:

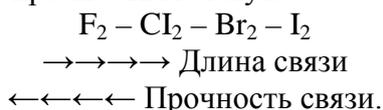


Тепловой эффект этой реакции относится к образованию одной связи между атомами А и В. Для случая многоатомной молекулы речь идет о средней термодинамической энергии связи, которая является некоторой усредненной величиной, не отнесенной к конкретной связи. Например, измеряем тепловой эффект образования из атомов молекулы пентахлорида фосфора:



При делении ΔH на число образующихся связей (5), получаем усредненную величину, потому что связи P-Cl в молекуле неравноценны. Молекула представляет тригональную бипирамиду, в центре общего основания находится атом фосфора. Три атома хлора в вершинах треугольного основания, имеем три равноценные связи одинаковой длины, а связи двух атомов хлора из вершин пирамид к фосфору длиннее. Длины связей разные, поэтому их энергии отличаются друг от друга.

Или, например, в ряду молекул галогенов при движении по группе сверху вниз растет длина связей и при этом снижается прочность молекул:



Далее, ковалентная связь определенным образом ориентирована, направлена в пространстве. Можно представить себе следующие варианты наложения электронных s- и p-облаков. Перекрывание s-облаков атомов водорода происходит таким образом (рис.10.1), что область перекрывания находится на линии, связывающей оба ядра. Такую ковалентную связь называют **σ-связью**. Такая же σ-связь получается при наложении s-p и p-p, как это представлено на рисунке 10.3. Такие ковалентные связи достаточно прочные и степень их прочности зависит от эффективности перекрывания электронных облаков, то есть от области совместных значений волновых функций. Количественной мерой эффективности наложения служит интеграл перекрывания S:

$$S = \int \psi_1 \cdot \psi_2 dV.$$

Эффективность наложения облаков резко снижается в том случае, когда область перекрывания не попадает на линию, соединяющую ядра атомов – такой тип перекрывания приводит к образованию непрочной **π-связи** (рис.10.4).

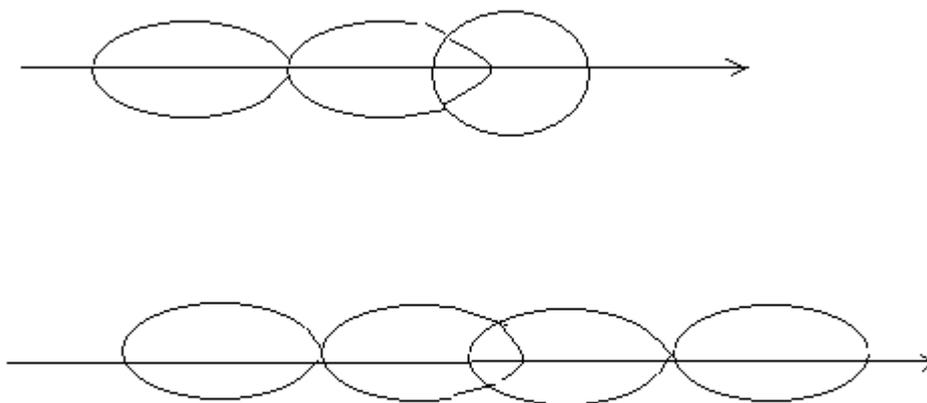


Рис.10.3 Перекрывание s- и p-облаков по  $\sigma$ -типу

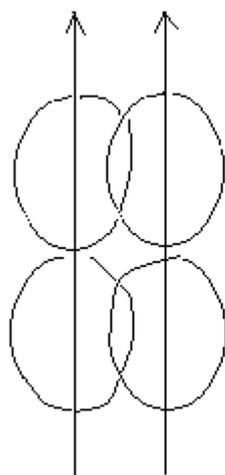


Рис.10.4 Образование  $\pi$ -связи.

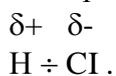
Три гантелеобразного р-облака подуровня расположены по осям координат, их обозначают соответственно  $P_x$ ,  $P_y$  и  $P_z$ . Угол между облаками составляет  $90^\circ$ . Например, молекула хлористого водорода линейна. От атома водорода в образовании ковалентной связи принимает участие  $1s$ -электрон, а от атома хлора неспаренный  $3p$ -электрон, допустим на орбитали  $3P_z$ . Перекрывание типа s-p по оси z с образованием одной  $\sigma$ -связи:  $H - Cl \rightarrow z$ .

Если два неспаренных валентных электрона атома кислорода на орбиталях  $2P_y$  и  $2P_z$  перекрываются с  $1s$ -электронами атомов водорода, образуется угловая молекула воды. Угол должен составлять  $90^\circ$ , но в действительности он несколько больше -  $104^\circ$ . Кислород – элемент второго периода, в молекуле воды атомы водорода расположены слишком близко друг к другу и испытывают отталкивание (эффект расширения валентного угла). По мере увеличения размера

атома валентный угол приближается к  $90^\circ$ . У сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$   $92^\circ$ , а у  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  точно  $90^\circ$ .

У атома азота три неспаренных 2p-электрона, ориентированных по осям координат. Молекула аммиака  $\text{NH}_3$  получается в виде пирамиды. В вершине (начало координат) – атом азота, а в треугольном основании – три атома водорода.

Если ковалентная связь образована между одинаковыми атомами, то она **неполярна**. В случае разных атомов связь поляризуется, происходит смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому:



Мерой полярности связи служит её дипольный момент  $\mu$ :

$\rightarrow \quad \rightarrow$   
 $\mu = q \cdot l$ , где  $q$  – заряд,  $l$  – расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов. Единица измерения – Дебай  $1\text{D} = 3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл  $\cdot$  м.

В молекуле обычно не одна связь, а несколько. Дипольный момент *молекулы* при этом равен векторной сумме дипольных моментов связей:

$$\mu_{\text{молекулы}} = \sum \mu_{\text{связей}}$$

Например, углекислый газ:  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$   $\leftarrow \text{C} \rightarrow$   $\mu_{\text{CO}_2} = 0$  – молекула в целом неполярна.

Молекула воды сильнополярная, потому что она угловая, несимметричная. Ее еще называют дипольной.

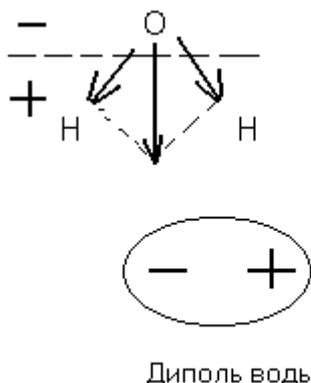


Рис.10.5 Диполь молекулы воды

Симметричные молекулы метана ( $\text{CH}_4$ ), четыреххлористого углерода ( $\text{CCl}_4$ ) неполярны, а при нарушении симметрии (хлороформ  $\text{CHCl}_3$ ) возникает дипольный момент.

Предельно поляризованная ковалентная связь становится **ионной**. Например, в молекуле хлорида натрия на атоме натрия заряд  $+0,95$ , а на хлоре  $-0,95$ . Иными словами, электрон атома натрия на 95% перешел на атом хлора. В молекуле фторида калия степень поляризации составляет уже 98%. Фактически в узлах кристаллической решетки этих солей находятся ионы – катионы и анионы. **Ионные структуры** образуются в случае противоположных по свойствам атомов. Это:

- фториды металлов;
- оксиды металлов (кислород и фтор – самые электроотрицательные элементы);
- хлориды щелочных и щелочноземельных металлов (1 и 2 группы).

Хлорид алюминия (3 группа) является уже ковалентной структурой, а не ионной.

По характеру химических связей между частицами кристаллы делятся на четыре типа: молекулярные, атомные, ионные и металлические. В узлах решетки *молекулярных* кристаллов находятся молекулы (водород, азот, иод, сера, вода, большинство органических веществ). Связь между молекулами осуществляется за счет сравнительно слабых сил Ван-дер-Ваальса. Их энергия существенно меньше энергии ковалентной связи в молекулах, поэтому такие кристаллы легко распадаются на отдельные молекулы, плавятся и переходят в газообразное состояние при низких температурах обычно не выше  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Более прочные связи, ковалентные, имеются в *атомном* кристалле (алмаз, карбид кремния  $\text{SiC}$ , нитрид бора  $\text{BN}$ ). Эти вещества отличаются высокой твердостью, высокими температурами плавления и кипения. Температура плавления алмаза –  $4000^\circ\text{C}$ , у нитрида бора и карбида кремния

выше 3000°C.

Энергия *ионной* решетки существенно больше, чем энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия в молекулярном кристалле, и сравнима с энергией химических связей в атомном кристалле, поэтому разрушение ионного кристалла происходит труднее, чем молекулярного, но, как правило, легче, чем атомного.

*Металлические* кристаллы отличаются от предыдущих типов даже своим внешним видом. Это характерный металлический блеск, способность к деформации без разрушения, высокая электро- и теплопроводность. В металлическом кристалле атомы связаны друг с другом тем прочнее, чем больше электронов участвует в образовании этих связей. Есть легкоплавкие и легколетучие, атомы которых имеют 1-2 валентных электрона. Так у ртути  $T_{пл} = -38,9^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 356,6^\circ\text{C}$ , у цезия  $T_{пл} = 28,5^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 627^\circ\text{C}$ . В то же время металлы центральной части периодической системы IV – VIII групп, имеющие 4-8 валентных электронов образуют очень прочные кристаллические решетки и относятся к числу наиболее трудноплавких и труднолетучих веществ. Например, цирконий плавится при  $1855^\circ\text{C}$ , а кипит около  $4600^\circ\text{C}$ , а вольфрам плавится при  $3700^\circ\text{C}$ , а кипит около  $6000^\circ\text{C}$ .

Электроны в атомах непрерывно движутся, а движущийся заряд создает электромагнитное поле. Количественной мерой магнитных свойств служит магнитный момент  $\mu$ . Электрон совершает два вида движения – орбитальное и спиновое. Для описания магнитных свойств атомов существенной является спиновая составляющая. Суммарный спин двух электронов на одной орбитали (спаренных) равен нулю, поэтому собственный магнитный момент частицы однозначно определяется числом неспаренных электронов  $n$ , при этом суммарный спин  $S$  связан с  $n$ :

$$n : S = 1/2n$$
$$\mu = 2\sqrt{S(S + 1)} = 2\sqrt{n/2(n/2 + 1)} = \sqrt{n(n + 2)}$$

n	0	1	2	3
$\mu$	0	1,73	2,83	3,87 и т.д.

Если в частице все электроны спарены, то ее магнитный момент равен нулю, Такие частицы называют *диамагнитными*. Если такое вещество (сера, вода, хлорид натрия) поместить в магнитное поле, то в нем появляется наведенный (индуцированный) магнитный момент, направленный против поля. Диамагнетики выталкиваются из магнитного поля. Если же частица имеет неспаренные электроны, ее магнитный момент больше нуля, она втягивается в магнитное поле. Такие вещества называются *парамагнетиками* (кислород, оксиды азота NO и NO<sub>2</sub>, большинство соединений металлов дополнительных подгрупп). Экспериментально измеренный магнитный момент кислорода соответствует присутствию в структуре двух неспаренных электронов. Молекула сильно парамагнитна. Если же вернуться в начало лекции, к схеме спаривания в методе ВС, то для молекулы кислорода должен быть сделан однозначный вывод о ее диамагнитности, все электроны в молекуле спарены. Два неспаренных электрона 2p-подуровня каждого из атомов образуют две общие пары.

Таким образом, метод валентных связей содержит элемент угадывания. Если схема спаривания угадана, результат соответствует действительности. Но даже в случае такой простой молекулы второго периода как кислород, происходит принципиальная ошибка. Теория не работает.

### *Лекция 11. Молекула. Метод молекулярных орбиталей (МО)*

В середине 50-х годов прошлого века получила развитие другая теория химической связи. Она появилась одновременно с появлением современных средств вычислительной техники. Используется принципиально иной подход. Молекула – тот же атом. Электроны находятся на орбиталях, названных молекулярными (МО). Пусть  $\Psi$  – молекулярная орбиталь, а  $\psi$  – атомная (АО). Суммарная вероятность нахождения электрона где-то в молекуле равна 100%, то есть интеграл:

$$\int \Psi^2 dV = 1.$$

Ядро в молекуле не одно, поэтому поле ядер лишено центральной симметрии. Эта теория находит энергии орбиталей в молекуле, а их заселение электронами происходит в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда, как и в атоме.

Для построения МО из атомных орбиталей метод использует два приближения. *Валентное*, то есть в образовании МО могут принимать участие только АО валентного, последнего энергетического уровня атомов. Орбитали остова не могут пересекаться по соображениям симметрии. Второе приближение называется сокращенно ЛКАО – линейные комбинации атомных орбиталей. Оно основано на известном в математике методе Ритца.

Пусть система может пребывать в состоянии (1) с функцией этого состояния  $\psi_1$  (атом), в состоянии (2) с  $\psi_2$  (атом), а также в некотором промежуточном состоянии  $\Psi$  (молекула). Функция промежуточного состояния может быть получена в виде линейной комбинации исходных состояний:

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2,$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – некоторые варьируемые параметры.

Состояние электрона в молекуле связано с состоянием его в атоме. Число МО равно сумме АО, то есть молекулярные орбитали не исчезают и берутся только из исходных АО.

Как было показано выше при рассмотрении вариационного принципа, интегрирование уравнения Шредингера осуществляется в виде:

$$E = \int \Psi H \Psi dV / \int \Psi^2 dV.$$

В нашем случае речь идет об энергии МО:

$$E = \int \Psi H \Psi dV / \int \Psi^2 dV.$$

Производим сюда подстановку  $\Psi$  в виде линейной комбинации АО  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Образуется достаточно длинные многочлены в числителе и в знаменателе при возведении  $\Psi$  в квадрат.

В многочленах содержатся интегралы нескольких видов:

$$\int \Psi_i \Psi_i dV = \int \Psi_j \Psi_j dV = S_{ii} = 1;$$

$$\int \Psi_i \Psi_j dV = S_{ij} \text{ – интеграл перекрывания};$$

$$\int \Psi_i H \Psi_i dV = H_{ii} = E_i \text{ – кулоновский интеграл, энергия } i\text{-ой атомной орбитали}$$

$$\int \Psi_i H \Psi_j dV = \int \Psi_j H \Psi_i dV = H_{ij} \text{ – резонансный интеграл, не имеет физического смысла.}$$

С введением этих обозначений энергия МО может быть представлена в виде функции, зависящей от варьируемых параметров:

$$E = f(c_1, c_2),$$

$$E = (c_1^2 H_{11} + 2 c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}) / (c_1^2 S_{11} + 2 c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})$$

Вводим условие минимизации, наиболее вероятно значение энергии то, которое минимально. Для этого дифференцируем выражение для энергии по  $c_1$  при постоянном значении  $c_2$  и по  $c_2$  при постоянстве  $c_1$  и приравняем нулю (условие экстремума функции). Речь идет о частных производных. Дифференцирование частного многочленов весьма трудоемко, приводим конечный результат:

$$(\partial E / \partial c_1)_{c_2 = \text{const}} = 0$$

$$(\partial E / \partial c_2)_{c_1 = \text{const}} = 0$$

$$\{c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$\{c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

Решаем матрицу для простейшего случая набора базисных АО типа 1s. В этом случае образуем МО из двух АО 1s. При этом  $c_1 = c_2$ ,  $H_{11} = H_{22} = E_{1s}$  (атомной).

$$(H - ES)^2 = (E_{1s} - E)^2$$

$$E_{\pm} = E_{1s} \pm (H - E_{1s} S) / (1 \pm S).$$

Поскольку интеграл перекрывания  $S \ll 1$ :

$$E_{\pm} = E_{1s} \pm H$$

где  $H$  – резонансный интеграл.

Из двух атомных 1s-орбиталей образуются две молекулярных МО. Одна по энергии меньше в сравнении с 1s АО на величину  $H$ , а другая МО больше по энергии на ту же величину (рис.11.1).

Меньшая по энергии молекулярная орбиталь (выгодная) называется *связывающей* МО. В данном случае речь идет о  $\sigma$ -связи, поэтому и МО обозначают  $\sigma_{1s}$ . Невыгодная, более высокая по энергии МО называется *разрыхляющей* -  $\sigma^*_{1s}$ .

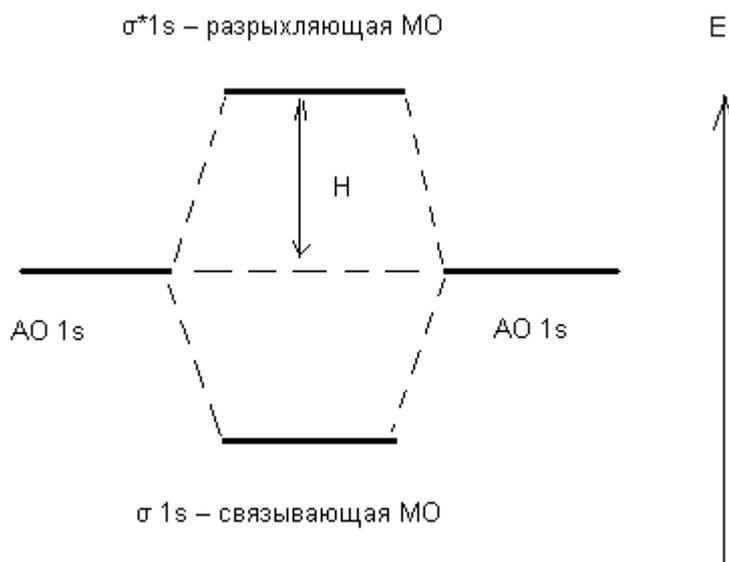


Рис.11.1 Молекулярные орбитали на базе 1s.

Имея в распоряжении две МО можно произвести их заселение электронами. На каждой орбитали можно разместить по два электрона с разными спинами. Всего четыре случая. Первый – молекулярный ион водорода  $H^+$ . Два ядра и один электрон. Метод ВС в принципе не может объяснить возможность такой структуры, поскольку пары электронов нет. Электрон с исходной АО 1s опускается на связывающую МО. Есть выигрыш в энергии, она снижается, поэтому такое состояние более выгодно в сравнении с исходным, связь образуется, ее энергия составляет 259 кДж/моль.

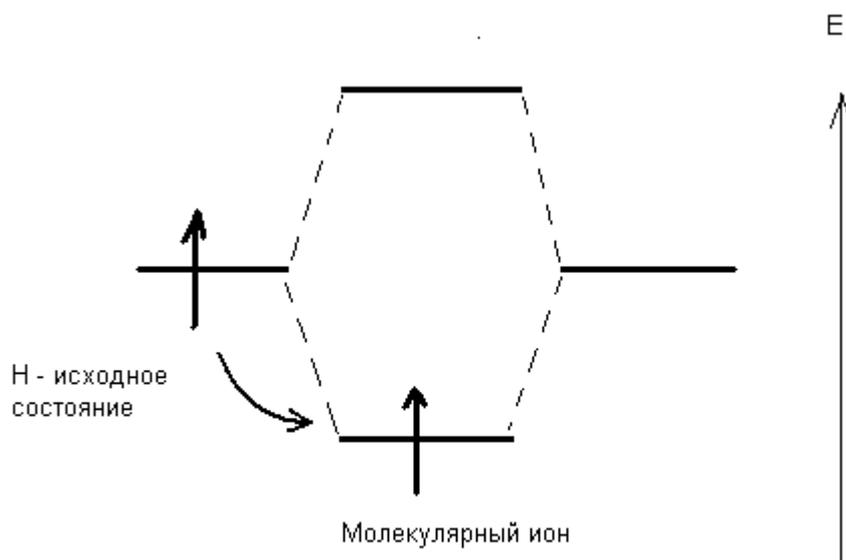


Рис. 11.2 Молекулярный ион водорода

Если вместо иона водорода взять еще один атом водорода, то оба электрона занимают связывающую МО, связь прочнее, ее энергия 432 кДж/моль. В методе МО другой смысл вкладывается в понятие валентности. Валентность или порядок связи есть разность между числом

электронов на связывающих и разрыхляющих МО, деленная пополам:

$$n = (N_{\text{связ}} - N_{\text{разр}}) / 2.$$

В молекуле водорода  $n = (2-0)/2 = 1$ . Имеем одновалентный водород. В ионе  $H^+$  порядок связи меньше, поэтому она менее прочная:  $n = (1-0)/2 = 0,5$ .

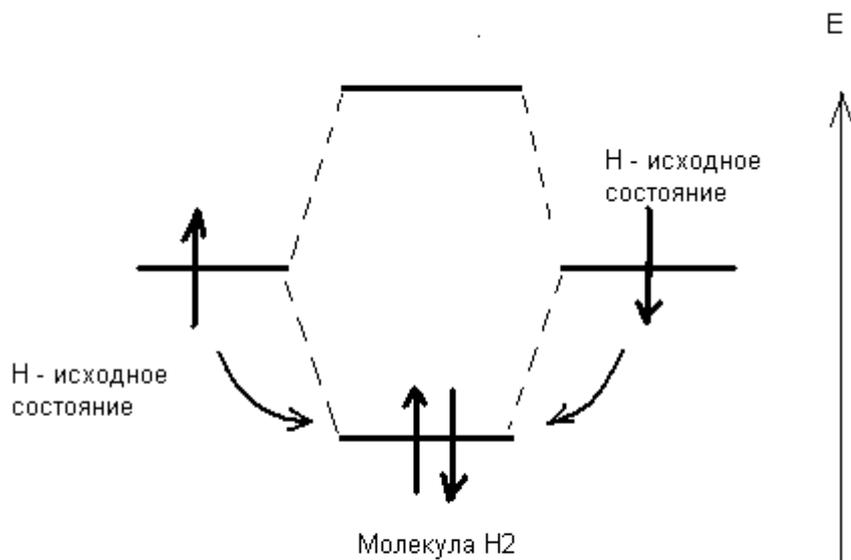


Рис.11.3 Молекула водорода

Следующий, третий электрон может быть размещен только на разрыхляющей МО. Это молекулярный ион гелия  $He_2^+$ . Порядок связи получается положительный, поэтому такой ион известен  $n = (2 - 1)/2 = 0,5$ . А молекула  $He_2$  неизвестна, она не образуется из атомов, потому что порядок связи равен нулю  $n = (2 - 2)/2 = 0$ . Расщепление МО на связывающую и разрыхляющую симметрично, нет выигрыша в энергии. Все молекулы инертных газов одноатомны.

При переходе к молекулам элементов второго периода картина несколько усложняется. У атомов на валентном уровне уже два подуровня –  $2s$  и  $2p$ . При комбинации двух АО типа  $2s$  получаются две МО – одна связывающая  $\sigma 2s$  и одна разрыхляющая  $\sigma^* 2s$ . На  $2p$ -подуровне имеются базисные АО типа  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  у каждого из двух атомов. Всего АО шесть и МО образуется также шесть. Допустим, что орбитали  $2p_x$  перекрываются «в лоб» с образованием  $\sigma$ -связи, молекулярных орбиталей  $\sigma 2p_x$  и  $\sigma^* 2p_x$ . АО, ориентированные по осям  $y, z$ , могут принципиально образовать только  $\pi$ -связь. При этом образуются две одинаковые по энергии связывающие МО типа  $\pi 2p_y$  и  $\pi 2p_z$ , а также две одинаковые разрыхляющие  $\pi^* 2p_y$  и  $\pi^* 2p_z$ .

В таблице 11.1 приведена схема заселения МО гомонуклеарных молекул элементов второго периода по мере увеличения энергии снизу вверх. Там же в нижних трех строках указан порядок связей, их энергия и магнитные свойства молекул (диа- или парамагнетики).

Основные выводы, которые могут быть сделаны из представленных данных.

1.  $Be_2, Ne_2$ . Молекулы неустойчивы,  $n=0$ .
2.  $N_2$  – самая прочная молекула, «инертный газ».
3.  $B_2, O_2$  – парамагнетики.
4. Ионы  $N_2^+$  и  $N_2^-$  менее устойчивы в сравнении с молекулой  $N_2$ .
5. Ион  $O_2^-$  менее устойчив, а ион  $O_2^+$  – более устойчив в сравнении с молекулой  $O_2$ .

Наличие в молекулах кислорода и бора неспаренных электронов прямо вытекает из схемы заселения орбиталей. Самая большая энергия связи у молекулы азота (тройная связь). Поэтому молекула инертна, не вступает в химические реакции. При комнатной температуре реагирует только с металлическим литием, а с кислородом реакция начинается только при температуре грозового разряда  $3000^\circ C$ . Любое отступление от этой структуры приводит к ее ослаблению. Электрон удаляется с «хорошей» связывающей МО при переходе к катиону  $N_2^+$ , а добавляется на

«плохую», невыгодную разрыхляющую орбиталь при образовании аниона  $N_2^-$ . Метод ВС не способен на такие предсказания в изменении свойств. С кислородом еще интереснее, поскольку ион  $O_2^-$  хуже в сравнении с молекулой кислорода, а ион  $O_2^+$  наоборот – более устойчив. Основные проблемы метода МО чисто математические. Молекулярные структуры настолько сложны, что с ними не могут справиться даже самые современные многопроцессорные суперкомпьютеры. Строгие расчеты невозможны, в квантовой химии используются различные приближенные варианты.

Таблица 11.1

Молекулы элементов II периода

МО	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma^* 2p_x$								↑↓
$\pi^* 2p_y,$ $\pi^* 2p_z$						↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma 2p_x$					↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi 2p_y,$ $\pi 2p_z$			↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma^* 2s$		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma 2s$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	1	0	1	2	3	2	1	0
$-E_{\text{связи}}$ , кДж/моль	108	-	288	627	941	493	150	-
Магнитные свойства	Диа-	-	Пара-	Диа-	Диа-	Пара-	Диа-	-

В то же время метод ВС более нагляден, позволяет построить ряд полезных интересных моделей. Рассмотрим две из них.

#### Гибридизация АО (метод ВС)

Известно, что метан  $CH_4$  – симметричная тетраэдрическая молекула, все длины связей C-H равны, это экспериментальные данные. В валентном состоянии атом углерода  $\dots 2s^1 p^3$  имеет четыре неспаренных электрона. При таком подходе получается, что три связи углерода с тремя атомами водорода с участием p-орбиталей одинаковые (перекрывание s-p), а четвёртая должна отличаться по длине (перекрывание s-s). Молекула кривая. Создаём мысленную конструкцию, в которой из четырёх разных орбиталей углерода образуются четыре одинаковых, так называемых гибридных:

$$2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z = 4 \text{ гибрида типа } sp^3. \text{ s-характер составляет } 25\%.$$

Сферическое s- облако и три гантели формируют четыре одинаковых несимметричных гантели. Они ориентированы из центра тетраэдра к четырём его вершинам (*тетраэдрическая гибридизация*). Конструкция мысленная, это математическая модель, которая правильно объясняет высокосимметричное тетраэдрическое строение молекулы метана. Алкановая углеводородная цепь – это тетраэдры, соединённые друг с другом под углом  $104^\circ$ .

Электронное строение плоских треугольных структур описывается с помощью представлений о *плоской гибридизации* типа  $sp^2$ . Рассмотрим пример молекулы хлорида алюминия. Три электрона валентного уровня атома алюминия в возбужденном состоянии расположены на s- и p-подуровнях:  $Al \dots 3s^1 3p^2$ . Два p-электрона и один s-электрон образуют три связи с атомами хлора. Опять получается кривая молекула. Смешиваем орбитали атома алюминия:

$$3s + 3p_x + 3p_y \rightarrow 3 \text{ гибрида типа } sp^2. \text{ s-характер составляет } 33\%.$$

Гибридные орбитали ориентированы в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Молекула  $\text{AlCl}_3$  представляет собой плоский правильный треугольник с валентными углами  $120^\circ$ :

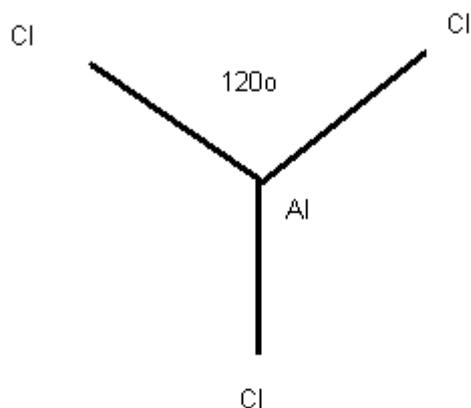
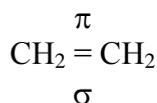


Рис.11.4 Молекула хлорида алюминия

Аналогично может быть представлено строение молекулы этилена:

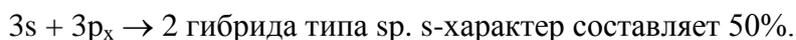
$\text{C} \dots 2s^1 2p^3 \quad 2s + 2p_x + 2p_y \rightarrow 3$  гибрида типа  $sp^2$ .  $2p_z$ - электрон участия в гибридизации не принимает:



Между атомами углерода одна связь обычная ( $\sigma$ -типа), а вторая связь  $\pi$ -типа, она очень непрочная, поэтому наиболее характерные реакции алкенов – это реакции присоединения к двойной связи.

$120^\circ$

Структура молекул типа  $\text{MgF}_2$  может быть объяснена в рамках представлений о *линейной  $sp$ -гибридизации*. Валентные электроны магния в возбужденном состоянии расположены один на  $3s$ -подуровне и один на  $3p$ -подуровне. Смешиваем орбитали атома магния:



Две гибридных орбитали магния ориентированы под углом  $180^\circ$ , молекула линейная:



Известны также модели и с участием  $d$ -электронов.

#### *Донорно-акцепторная связь. Комплексные соединения (метод ВС)*

Как было показано выше, ковалентная химическая связь образуется при наложении электронных облаков двух атомов. По одному неспаренному электрону внешнего, валентного электронного уровня атомов занимают одну электронную орбиталь, или образуют общую электронную пару. Такая же связь может быть получена по другому механизму. Допустим, у одного пересыщенного электронами атома есть лишняя свободная электронная пара (донор), а у другого атома – свободная, вакантная орбиталь, где может быть размещена эта пара (акцептор). Например, молекула аммиака может присоединить ион водорода с образованием так называемой **донорно-акцепторной** ковалентной связи:



У образованного таким образом иона аммония три обычных ковалентных связи, а одна – донорно-акцепторная. Стрелкой указано направление координации электронной пары донора на вакантную орбиталь акцептора. Получается, что атом азота образует еще одну, четвертую химическую связь, проявляет «сверхвалентность». Химические соединения с донорно-акцепторными (ДА) связями называются *комплексными*. В роли доноров обычно выступают атомы азота, кислорода, галогенов, у которых есть и не одна свободная пара электронов. Акцепторы – обычно атомы металлов, их называют еще *комплексообразователями*.

Комплексные соединения между молекулами называются *молекулярными или аддуктами* (продуктами присоединения). Например, при смешении двух бесцветных газов аммиака и фторида бора, образуются красивые белые игольчатые кристаллы аддукта – аммиаката фторида бора:



Акцептор – атом бора, у которого есть свободная орбиталь на 2p-подуровне В... 2s<sup>1</sup>2p<sup>2</sup>:

2p

	↑	↑	
↑			

2s

Донор и акцептор могут находиться и в одной молекуле, например у хлорида алюминия атом алюминия – акцептор (как бор), а хлор – донор. Образуются две мостиковые ДА-связи между молекулами AlCl<sub>3</sub> с образованием димерной (удвоенной) структуры Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. ДА-связи настолько прочны, что димерная форма устойчива не только в твердом состоянии, но в расплаве соли и даже в паре при температурах 200-300°C.

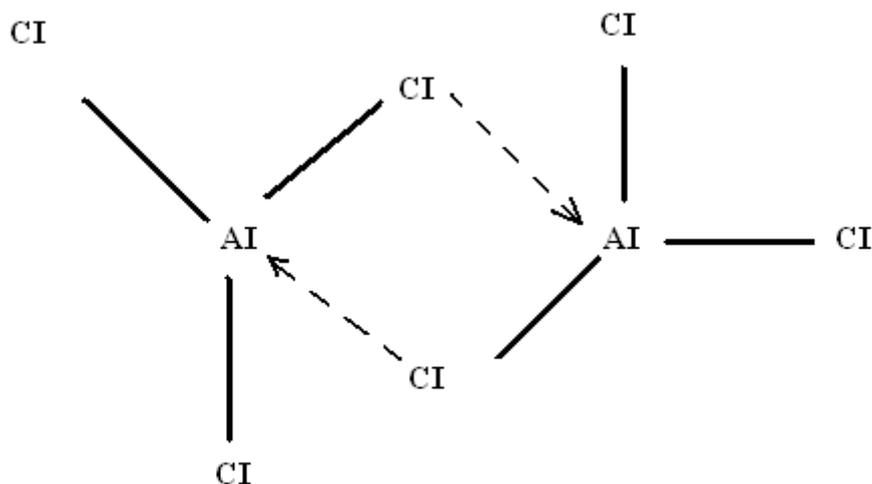
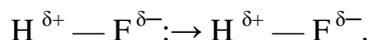
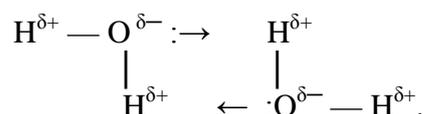


Рис.11.5 Димер хлорида алюминия

В том случае, когда в роли акцептора выступает катион водорода, связь еще называют **водородной**. Например, в молекуле фтористого водорода донор – атом фтора, а акцептор – сильно поляризованный атом водорода, электрон которого смещен на атом фтора. Молекула также димеризуется:



Получается структура H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, но цепь может продолжаться и дальше до H<sub>9</sub>F<sub>9</sub>. Одноосновная плавиковая кислота образует кислые соли типа KNH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Молекулярная масса растет, поэтому растет и температура кипения до аномально большой величины +19°C (табл.11.2). В случае молекулы воды также могут образовываться водородные связи:



Необычность молекулы воды обращает на себя особое внимание В таблице 11.2 приведены температуры кипения некоторых веществ.

Таблица 11.2

Температуры кипения некоторых веществ

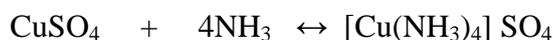
Вещество	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
T <sub>кип.</sub> , °C	-164	-33	+100	+19	-112	-87	-61	-85

Молярная масса воды M=18г/моль. Чуть меньше у метана и аммиака, а во всех остальных случаях молярные массы в два раза больше. Все вещества газообразные, за исключением воды – ее температура кипения совсем не укладывается в нормальные рамки. Вода в соответствии со своей молекулярной массой обязана быть газом, а она жидкость. Такого же типа аномалия у фтористого водорода объясняется образованием цепей с водородными связями. У воды сходная ситуация, ее молекулярная масса также гораздо выше с учетом водородных связей, поэтому она жидкая. Но это не все.

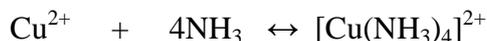
Все «нормальные» вещества расширяются при нагревании, их плотность закономерно снижается при повышении температуры. Иначе быть не может. А у воды зависимость экстремальная: в интервале 0 – 4°C плотность жидкой воды растет, и только затем начинает снижаться. Именно поэтому лед легче жидкой воды и плавает сверху. В противном (нормальном) случае все водоемы промерзали бы зимой до дна и жизнь там прекратилась бы.

Объяснение этой аномалии связано с особенностями строения. Молекула воды – единственная молекула с *объемной системой* водородных связей. Образуются полимерные формы (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Твердая вода (лед) при температуре – 150°C представляет идеальную кристаллическую решетку алмаза, где каждая молекула имеет строгое тетраэдрическое окружение из молекул воды, связанных водородными связями. При нагревании разрыв таких связей происходит не сразу. После плавления лед частично сохраняет структуру твердого тела, в интервале от 0 до 4°C разрушено только 15% водородных связей. Образовавшиеся пустоты заполняются мелкими фрагментами типа (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и поэтому вода становится тяжелее, ее плотность растет. Выше 4°C начинается массовое разрушение водородных связей, вода расширяется, плотность снижается как у всех веществ. Даже при 100°C полного разрушения полимерных структур не наступает.

В водных растворах обычно образуются *ионные* комплексы. Например, раствор медного купороса реагирует с водным аммиаком с образованием красивого тетрааммиаката сульфата меди (II):



В ионном виде:

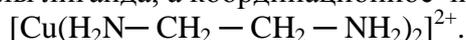


Металл-акцептор называют *центральным атомом* или комплексообразователем. Донорная молекула или ион называется *лигандом*. Центральный атом и лиганды образуют *внутреннюю сферу* комплекса, которая заключается в квадратные скобки. Сульфатный анион – *внешнесферный* ион, он участия в комплексообразовании не принимает. Свободных ионов меди в растворе нет, они связаны в комплексный аммиакат. Константа равновесия (обычно в ионном виде) называется константой нестойкости (устойчивости) комплексного соединения в растворе.

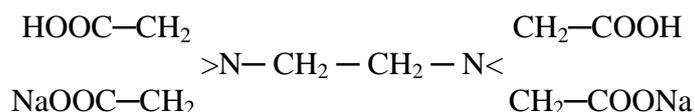
Число лигандов называется *координационным числом* (в нашем случае четыре). Почему?

У атома меди на валентном уровне Cu ...3d<sup>9</sup>4s<sup>2</sup>. У иона меди на два электрона меньше Cu<sup>2+</sup> ...3d<sup>9</sup>4s<sup>0</sup>4p<sup>0</sup>. s-подуровень освобождается, а еще есть совсем незанятый 4p-подуровень (три орбитали). Всего получается у иона меди четыре вакансии, поэтому возможно присоединение четырех молекул донора. Координационное число может иметь самые разные значения, чаще 4,6 с образованием высокосимметричных тетраэдрических и октаэдрических структур.

Комплексные соединения образуют большинство металлов, но в большей степени металлы дополнительных подгрупп (d-элементы). В роли лигандов – молекулы и ионы – NH<sub>3</sub> (аммиакаты), H<sub>2</sub>O (аквокомплексы), CO (карбонилы), галоген-ионы F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> (галогенидные), OH<sup>-</sup> (гидроксиокомплексы), CN<sup>-</sup> (цианиды), CNS<sup>-</sup> (роданиды) и др. Лиганды могут иметь один донорный центр (*монодентатные*) или несколько – *полидентатные, хелатные*. Хелатный, значит клешнеобразный, который цепляется за акцептор с разных сторон одновременно, занимает несколько координационных мест. Например, молекула этилендиамина H<sub>2</sub>N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> может изгибаться и одновременно двумя атомами азота присоединяется к иону меди, образуя комплекс, в котором две молекулы лиганда, а координационное число равно четырем:



Хелатные структуры обычно прочнее монодентатных. Широко применяемым в химии лигандом, образующим комплексные соединения со многими металлами, является трилон Б (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты):



Карбонильные комплексы металлов используются в порошковой металлургии, например, обратимая реакция взаимодействия оксида углерода с металлическим никелем является основой получения никеля из газовой фазы в виде высокодисперсного металлического порошка:



Амфотерные металлы в щелочных растворах находятся в форме гидроксокомплексов:



Известны и более сложные структуры - полиядерные комплексы с несколькими центральными атомами (*кластер, рой*): Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> и другие. Эти комплексы содержат химические связи металл – металл. Именно благодаря открытию комплексных соединений неорганическая химия получила мощный толчок в своем развитии. Она оказалась совсем не беднее органической химии с ее бесчисленным множеством веществ самой разной природы.

### *Лекция 12. Периодический закон*

К 1860 году, когда состоялся первый в истории химии Международный химический конгресс в Карлсруе, был известен уже 61 химический элемент. Систематизация постоянно растущего фактического материала становилась все более актуальной задачей. Она из наиболее известных попыток систематизации элементов до Менделеева принадлежит Мейеру. В 1864 году он опубликовал таблицу, в которой 44 из известных тогда 63 элементов были расположены в порядке возрастания их атомных масс в шести столбцах в соответствии с их высшей валентностью по водороду. В группах Мейера элементы-аналоги были расположены довольно удачно, но встречались и промахи, например марганец, железо, рутений и платина оказались в одной группе с валентностью по водороду четыре. Некоторые элементы как бор и водород просто не вошли в таблицу.

13(1) марта 1869 Д.И.Менделеев опубликовал свою работу «Опыт системы элементов». Подход Менделеева, несомненно, связан с работами предшественников, но он не искал частных закономерностей в изменении отдельных характеристик элементов, а решал задачу в общем виде на качественно более высоком уровне – найти общий закон природы «определенно точное начало», как писал он сам. В отличие от своих предшественников, которые лишь чувствовали существование некоторой связи между атомными массами и свойствами элементов, Менделеев был уверен в существовании общего закона, связывающего все свойства элементов с их массой. Через два года после открытия закона (в 1871 году) Менделеев дал наиболее четкую и лаконичную его формулировку: «*свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости (т.е. правильно повторяются) от их атомного веса*».

Основой систематики свойств элементов у Менделеева была атомная масса – то, от чего зависят свойства. Но ошибочных значений этих масс в то время было предостаточно. Менделеев прежде всего искал **место** элемента в своей системе, а затем приводил в соответствие с этим местом неправильные значения атомных масс (исправлял ошибки). Никто не решался это делать так уверенно, как Менделеев.

Блестящей иллюстрацией к пониманию Менделеевым предмета периодичности – набора свойств элементов, простых и сложных веществ – могут служить его предсказания свойств новых элементов. Уже в первых вариантах периодической таблицы Менделеев оставил пустые места и предсказал свойства для трех таких промежуточных элементов, которые он назвал экабор, экасилиций и экаалюминий. Развернутое описание этих элементов он дал в первой подробной статье 1871 года «Периодическая законность химических элементов». Первые сообщения о периодическом законе и эта статья прошли почти незамеченными. В 1875 году французский химик Лекок де Буабодран сообщил об открытии нового элемента галлия. Менделеев сразу написал в Парижскую академию наук, что галлий – это предсказанный в 1871 году экаалюминий, дополнив первое краткое описание де Буабодрана. Более того, он указал, что плотность должна быть не  $4,7 \text{ г/см}^3$ , а  $5,9\text{-}6,0 \text{ г/см}^3$ . Буабодран тщательно очистил галлий и определил, что его плотность составляет, действительно  $5,96 \text{ г/см}^3$ .

Вот что сделал Менделеев в 1871 году, за четыре года до открытия галлия.

Таблица 12.1

*Свойства галлия и его соединений*

Предсказано Менделеевым	Найдено де Буабодраном
Экаалюминий	Галлий
Атомный вес должен быть близок 68	Атомный вес 69,9
Простое тело должно быть низкоплавко	Температура плавления $30^\circ\text{C}$
Удельный вес его близок 6	Удельный вес 5,96
Удельный объем 11,5	Удельный объем 11,7
Не должен окисляться на воздухе	Слегка окисляется только при красном калении
Должен разлагать воду при краснокальном жаре	Разлагает воду при высокой температуре
Формулы соединений: $\text{EaCl}_3$ , $\text{Ea}_2\text{O}_3$ , $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3$	Формулы соединений: $\text{GaCl}_3$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$
Должен образовывать квасцы: $\text{Ea}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Образует квасцы: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Окись $\text{Ea}_2\text{O}_3$ должна легко восстанавливаться и давать металл более летучий, чем алюминий, а потому можно ожидать, что экаалюминий будет открыт путем спектрального анализа	Галлий восстанавливается из окиси прокаливанием в токе водорода. Открыт при помощи спектрального анализа.

В 1879 году швед Л.Нильсен открыл новый элемент скандий, свойства которого с высокой точностью – до растворимости и цвета солей – совпали с предсказанными Менделеевым свойствами экабора. Статью, посвященную открытию скандия, Нильсен заключил словами: «Следовательно, не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор... как подтверждаются самым наглядным образом мысли русского химика, позволившие не только предвидеть существование названного простого тела, но и наперед дать его важнейшие свойства».

Третий из предсказанных Менделеевым элементов – экасилиций – был открыт в 1885 году немцем К.Винклером и назван им германием. И вновь предсказанные свойства с поразительной точностью совпали с найденными на опыте. Например, предсказаны плотности экасилиция  $\text{Es} - 5,5$ ;  $\text{EsO}_2 - 4,7$ ;  $\text{EsCl}_4 - 1,9 \text{ г/см}^3$  и найдены соответственно  $5,47$ ;  $4,703$ ;  $1,887 \text{ г/см}^3$ .

К концу XIX века периодический закон стал прочной общепринятой основой систематизации химических знаний, фундаментом их дальнейшего развития. Однако, причины, обуславливающие периодичность свойств элементов, в то время оказались недоступными для химиков. Как и ожидал Менделеев, эти причины были раскрыты позднее на основе изучения строения атома.

Действительно, как видно из данных таблицы 12.2, периодически повторяется строение валентного уровня у элементов одной группы, поэтому в группе находятся аналоги - близкие по свойствам элементы.

Таблица 12.2

*Периодичность электронного строения (n – главное квантовое число)*

I группа Щелочные металлы	II группа Щелочноземельные металлы	III группа Подгруппа алюминия	IV группа Подгруппа кремния	V группа Подгруппа фосфора	VI группа Подгруппа серы	VII группа Галогены	0 группа Инертные газы
$ns^1$	$ns^2$	$ns^2np^1$	$ns^2np^2$	$ns^2np^3$	$ns^2np^4$	$ns^2np^5$	$ns^2np^6$

У элементов таблицы 12.2 в первой и второй группах заполняется s-подуровень, а с третьей группы до инертных газов – p-подуровень. s и p-элементы образуют *главные подгруппы* системы. Элементы, у которых заполняются d- или f-подуровни, называют элементами *дополнительных подгрупп* (см. следствия из принципа Паули, лекция №9). У этих элементов особое положение, их выделяют, помещая символ элемента в клетке с другой стороны. Подгруппа алюминия, в которой друг под другом размещены алюминий, галлий, индий и таллий – главная подгруппа третьей группы, а подгруппа скандия, под которым расположены иттрий и лантан – дополнительная.

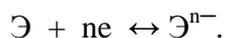
Рассмотрим основные закономерности, на основании которых могут быть описаны основные свойства элемента, а также формы и свойства его соединений, исходя из *места элемента* в периодической системе.

Элементы-металлы (Э) способны отдавать электроны, то есть выступают в роли восстановителей. Изменение энтальпии реакции отдачи электрона (ионизации) называют *энергией ионизации*:



В начале периода у щелочного металла эта энергия минимальна, при движении по периоду энергия ионизации закономерно растет, достигает максимума у инертного газа. Затем следует крутой спад при переходе к щелочному металлу следующего периода и картина закономерно периодически повторяется.

Элементы-неметаллы в большей степени проявляют окислительные свойства, они присоединяют электроны. Тепловой эффект такой реакции называют *энергией сродства к электрону*:



Значения энергий ионизации получают экспериментально из спектров, энергии сродства к электрону поддаются экспериментальному определению хуже. Пользуются суммарной характеристикой, называемой *электроотрицательностью* (ЭО). Применяются шкалы ЭО относительно лития или чаще относительно самого электроотрицательного элемента фтора, его ЭО  $\equiv 4,0$ . В таблице 12.3 приведены значения электроотрицательностей некоторых элементов.

Таблица 12.3

*Электроотрицательность элементов относительно фтора*

Элемент	F	O	Cl	Br	I	S	H	Li	Na
ЭО	4,0	3,5	3,0	2,8	2,6	2,6	2,1	0,98	0,91

Переход от неметаллов к металлам сопровождается закономерным снижением электроотрицательности.

*При движении по группе сверху вниз металлические свойства возрастают.* Растет радиус атома, валентный уровень, с которого удаляется электрон при ионизации, расположен все дальше от ядра. Связь с ядром ослабевает и энергия ионизации снижается. В ряду щелочных металлов самые активные – цезий и франций. В левом нижнем углу системы расположены самые активные металлы.

*Неметаллические свойства наоборот - возрастают при движении по группе снизу вверх.* Самые активные неметаллы фтор, кислород, хлор, сера расположены в правом верхнем углу системы. *Область перехода из металлов в неметаллы лежит на главной диагонали системы* из левого верхнего в правый нижний угол, именно здесь расположены все амфотерные элементы,

такие как бериллий, алюминий, цинк, олово, свинец и другие (см. лекцию №2).

При движении по группе изменяется также устойчивость высших форм элементов. В главных подгруппах устойчивость высших форм падает при движении по группе сверху вниз, а в дополнительных подгруппах наоборот – растет. Например, в четвертой группе (главная подгруппа кремния) высшая форма соответствует номеру группы +4:

$\text{Si}^{+4}$  ↑ Устойчивость.

$\text{Ge}^{+4}$  ↑

$\text{Sn}^{+4}$  ↑

$\text{Pb}^{+4}$  ↑

$\text{SiO}_2$  – устойчивая форма кремния. Речной песок – инертная форма, так просто не вступает ни в какие реакции.

$\text{PbO}_2$  – крайне неустойчивая, реакционноспособная форма свинца, это один из самых сильных химических окислителей.

Аналогично в главной подгруппе пятой группы:

$\text{P}^{+5}$  ↑ Устойчивость.

$\text{As}^{+5}$  ↑

$\text{Sb}^{+5}$  ↑

$\text{Bi}^{+5}$  ↑

Состояние +5 самое характерное для соединений фосфора, фосфорная кислота не обладает окислительными свойствами (за счет фосфора). В нижней части группы картина резко изменяется. Висмутовая кислота  $\text{HBiO}_3$  неизвестна, потому что слишком неустойчива. Ее соли чуть более стабильны, например висмутат калия  $\text{KBiO}_3$ , который является настолько сильным окислителем, что способен окислить соединения марганца +2 до +7. Образуется марганцовка со своим специфическим цветом, поэтому реакция используется в аналитической химии для обнаружения соединений марганца.

В дополнительных подгруппах химические связи образуются с участием d-орбиталей, которые стабилизируются по мере роста заряда ядра, поэтому характер изменения устойчивости высших форм отличается от главных подгрупп. Например, в шестой и седьмой группах:

$\text{Cr}^{+6}$  ↓

$\text{Mo}^{+6}$  ↓

$\text{W}^{+6}$  ↓ Устойчивость.

$\text{Mn}^{+7}$  ↓

$\text{Tc}^{+7}$  ↓

$\text{Re}^{+7}$  ↓ Устойчивость.

Вверху крайне неустойчивые состояния, сильнейшие окислители – хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и ее соли, марганцовая кислота и перманганаты  $\text{HMnO}_4$ . Самые характерные стабильные состояния вольфрама и рения – оксиды  $\text{WO}_3$   $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Окислительными свойствами не обладают.

В периодической системе отдельно расположены, выделены f-элементы. Четырнадцать лантанидов можно назвать элементами-близнецами, они очень похожи друг на друга. Открывали их в последнюю очередь, по мере открытия оказывалось, что в элементе «спрятан» еще, речь шла о смеси похожих элементов. Дело в том, что f-подуровень внутренний, снаружи на валентном уровне у них электроны одинаковые, поэтому и свойства очень похожие: ...  $4f^{1-14} 5d^1 6s^2$ .

Особое положение занимают также в системе элементы второго периода. Никогда не говорят «подгруппа азота», а ведут речь о подгруппе фосфора: фосфор – мышьяк – сурьма – висмут. Плавиковая кислота слабая, а соляная, как и другие галогеноводородные кислоты – сильная. Кислород – газ, имеет валентность не более двух, а сера – твердое вещество с набором валентных состояний до шести. Азотная кислота – сильнейший окислитель, а фосфорная не обладает этими свойствами. Углерод – уникальный элемент, образует свою химию, органическую. Всегда химию элементов второго периода рассматривают отдельно. Почему?

Во втором периоде не может быть d-подуровня.

O ...  $2s^2 2p^4$  – возможно только состояние с двумя неспаренными электронами – двухвалентный кислород.

S ...  $3s^2 3p^4 3d^0$  – есть полностью свободный d-подуровень, на котором можно разместить

электроны с нижних подуровней 3s, 3p при разрыве там пар (см. выше лекцию №10 о возбужденной валентности).

Выше уже отмечался другой характер изменения устойчивости высших форм в дополнительных подгруппах. *Рассмотрим другие особенности d-элементов.*

На внешнем уровне у этих элементов  $...(n-1)d^{1-10} ns^2$ . Все элементы способны легко отдавать валентные электроны, то есть **d-элементы – только металлы**. Все они проводят электрический ток, тепло, обладают металлическим блеском и т.п. Неважно, в какой группе находится d-элемент, в начале периода или в его конце.

На d-подуровне пять орбиталей, электронные переходы часто оказываются *в видимой области спектра*. Многие соединения этих металлов окрашены. Конечно, есть и бесцветные формы, например у цинка, скандия. Только соли трехвалентного хрома могут быть синие, зеленые и фиолетовые, а шестивалентные хроматы – желтые и оранжевые. Очень красивая цветовая гамма у соединений железа, никеля, меди, титана и т.п.

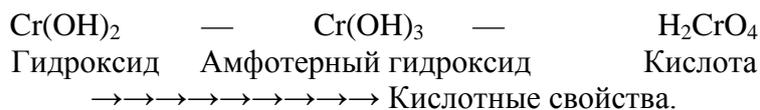
Для этих металлов в большей степени, чем в главных подгруппах, характерны переменные валентности, при этом начало и конец декады элементов характеризуется отсутствием разброса, который достигает максимума к середине периода:

Таблица 12.4

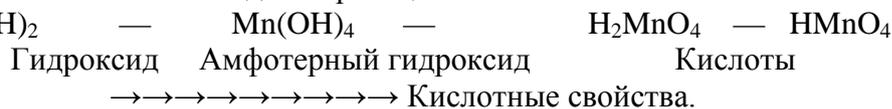
*Валентные состояния d-элементов IV периода*

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	2,3,4	3,5	2,3,6	2,4,6,7	2,3,6	2,3	2	1,2	2

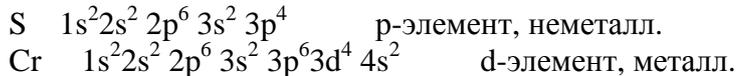
Как же разобраться в кислотных и основных формах в зависимости от степени окисления металла?



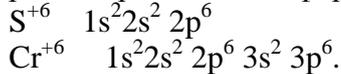
По мере увеличения степени окисления закономерно нарастают кислотные свойства, от типичного гидроксида в состоянии +2 через амфотерную форму (+3) приходим к кислоте в высшем валентном состоянии +6. Аналогично для марганца:



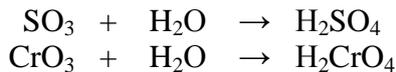
Принципиальное отличие d-элемента от p-элемента в рамках одной группы системы в том, что у них заполняются разные подуровни. Например, в шестой группе одновременно оказываются металлы и неметаллы:



Совершенно непохожие друг на друга элементы. Удалим теперь все валентные электроны, то есть рассмотрим высшие формы +6:



Электронное строение теперь одинаковое, значит и свойства этих форм должны совпадать. Действительно, и сера и хром образуют кислотные оксиды  $\text{SO}_3$  и  $\text{CrO}_3$ . Это ангидриды соответствующих кислот при реакции с водой:



Серная и хромовая кислоты обе - сильные неорганические кислоты и сильные окислители. Свойства полностью совпадают. Так же похожи друг на друга соединения марганца и хлора в высшем состоянии +7:  $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HClO}_4 - \text{HMnO}_4$ . *В рамках одной группы можно сравнивать элементы главной и дополнительной подгрупп только в высшем валентном состоянии, совпадающем с номером группы.*

В заключение рассмотрим *общую схему ответа на вопрос* о свойствах какого-то неорганического соединения или группы соединений. Как правило, сначала необходимо указать

место элемента в системе, тип элемента (металл, неметалл), физические свойства и способы получения. Химические свойства выделяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные. Например, представим главные *свойства галогеноводородов*. Это соединения галогенов с водородом. В таблице 12.5 представлены некоторые физико-химические характеристики.

Таблица 12.5

*Галогеноводороды*

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H^0_{\text{обр}}$ , кДж/моль	- 271	- 92	- 36	+ 27
- E связи, кДж/моль	569	432	366	298
T кип, °C	+ 19	- 85	- 67	- 35
Стандартное состояние	Газ	газ	Газ	газ

Все вещества при стандартных условиях газообразные, у фтористого водорода аномально высокая температура кипения за счет образования водородных связей. По мере движения по группе сверху вниз закономерно падает энтальпия образования (йодистый водород – даже эндотермическое соединение) и энергия связи при увеличении ее длины.

Получают галогеноводороды:

1. Прямым синтезом



2. Взаимодействием кислот с солями

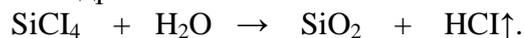


Кислота для реакции нужна труднолетучая, потому что в этом случае равновесие смещено в сторону летучего хлористого водорода.

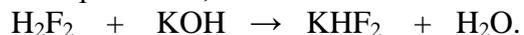
Для получения таким способом бромистого и йодистого водорода кислота не должна также обладать окислительными свойствами, лучше использовать фосфорную, а не серную, где развивается вторичный процесс окисления бромистого водорода - сильного восстановителя:



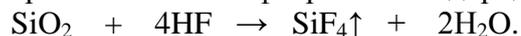
3. Гидролизом



Галогеноводороды в водных растворах образуют кислоты. Плавиковая кислота слабая, остальные все сильные, причем сила кислот растет от хлора к йоду. Плавиковая кислота димеризована, может давать кислые соли:



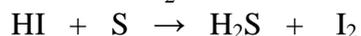
Необычна реакция плавиковой кислоты с диоксидом кремния, на чем основаны процессы травления стекла фтористым водородом:



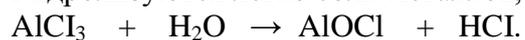
По окислительно-восстановительным свойствам фтористый водород не является восстановителем, химического окислителя для него нет, только под действием электрического тока (электролизом) можно окислить HF до свободного фтора. Хлористый водород – слабый восстановитель (крепкая соляная кислота), для его окисления необходим энергичный окислитель, например, диоксид марганца. Таким образом, в лаборатории получают свободный газообразный хлор:



Бромистый и йодистый водород – сильные восстановители, окисляются большинством окислителей:

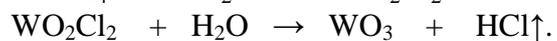
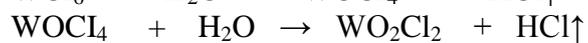
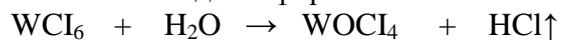


Галогениды (хлориды, бромиды, йодиды) металлов I, II групп не подвергаются гидролизу. Гидролизуются легко соли металлов, начиная с III группы:



Такой процесс протекает и на воздухе, в обычной влажной атмосфере.

С увеличением валентности металла процесс усложняется, образуются промежуточные оксогалогенидные формы:



Промежуточные формы могут при нагревании подвергаться кислотно-основному диспропорционированию:

