

Министерство образования Российской Федерации
Владимирский государственный университет

Н.А. ОРЛИН, В.А. КУЗУРМАН

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 2

Владимир 2003

УДК 546
ББК 24.1
О-66

Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор зав. кафедрой химии
Владимирского государственного педагогического университета
Н.П. Ларионов

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Владимирского государственного педагогического университета
С.Ю. Морев

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Орлин Н.А., Кузурман В.А.

О-66 Общая и неорганическая химия: Учеб. пособие. Ч. 2 / Владим. гос.
ун-т. Владимир, 2003. 110 с.
ISBN

Настоящее учебное пособие является второй частью учебного курса общей и неорганической химии. Оно содержит пять глав: комплексные соединения, скорость химических процессов, химическое равновесие, энергетика химических процессов и растворы.

В первой части рассматривались вопросы строения вещества, теории химической связи, периодического закона и периодической системы элементов.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, изучающих химию.

Табл.7. Ил.24. Библиогр.: 27 назв.

УДК 546
ББК 24.1

ISBN

© Владимирский государственный
университет, 2003

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия как одна из базовых естественно-научных дисциплин составляет основу современного образования. Она изучает как строение атомов и молекул, так и процессы их возможных превращений. Преобразование одних веществ в другие происходит по законам химической кинетики и с учётом энергетических явлений. Эти процессы тоже являются объектом изучения химии.

Данное пособие является второй частью курса химии и включает пять глав. В главе «Комплексные соединения» дана классификация, структура и современная номенклатура комплексов. С позиций методов валентных связей, кристаллического поля и молекулярных орбиталей рассматривается химическая связь в комплексах и геометрическая конфигурация комплексных соединений. Сделан также акцент на решение практических задач, связанных с константой нестойкости комплексов. В главе «Энергетика химических процессов» излагается материал по химической термодинамике. Даны определения таких термодинамических функций, как «внутренняя энергия», «энтальпия», «энтропия» и «энергия Гиббса», рассмотрены законы термодинамики, химическое сродство и теория направленности химических процессов. Две следующие главы посвящены химической кинетике. В них даны представления о скорости химических реакций и химическом равновесии, рассмотрены факторы, влияющие на эти процессы. В последней главе «Растворы» подробно изложена теория растворенного состояния вещества. Отдельно рассмотрены растворы неэлектролитов и электролитов. Обращено внимание на особенности растворов слабых и сильных электролитов и на решение практических задач с растворами.

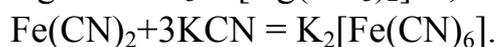
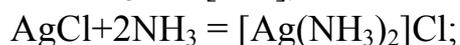
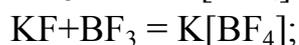
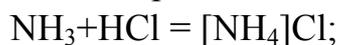
В конце каждой главы даётся дидактический материал, позволяющий студентам проверить степень усвоения того или иного закона, понятия или главы в целом.

Глава 1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Химические соединения, в молекулах которых атомы соединены друг с другом при помощи ковалентной или ионной связей, называют соединениями 1-го порядка, или простыми соединениями. В таких соединениях степени окисления элементов совпадают с проявляемыми ими валентностями (HCl , H_2O , AgCl , NH_3 , SO_2 , CH_4 , FeCl_3 и т.п.). Молекулы их электронейтральны.

Наряду с простыми соединениями, т.е. соединениями 1-го порядка, существует большой класс соединений более сложных, в которых проявляются «дополнительные» валентности и которые построены из простых, их называют соединениями высшего порядка, или комплексными.

Комплексные соединения образуются из простых электронейтральных соединений при помощи донорно-акцепторной связи:



Четкого разграничения между соединениями первого порядка и комплексными иногда нет. Однако необходимо помнить, что главным критерием комплексных соединений является наличие в их молекулах донорно-акцепторной связи. Комплексные соединения, комплексные частицы способны к существованию в неизменном виде не только в кристаллическом состоянии, а и в растворах.

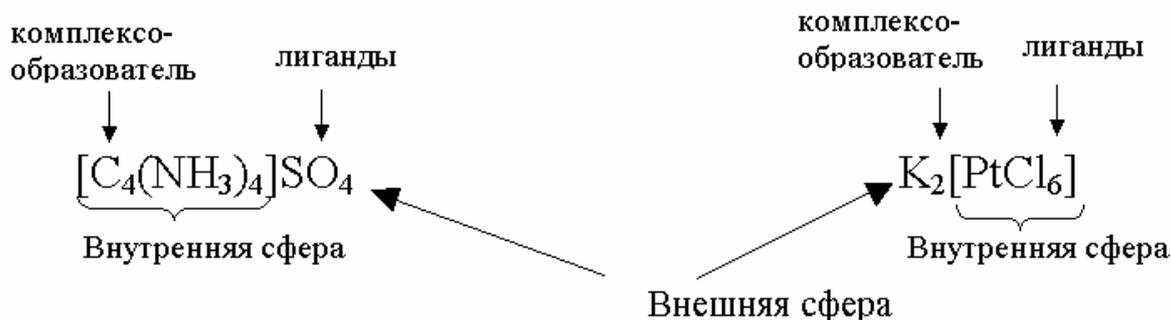
Комплексными называют такие соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к существованию и в растворах.

Реакции комплексообразования могут протекать между простыми веществами, находящимися в любых агрегатных состояниях. При этом образующиеся комплексные соединения обладают свойствами, отличающимися от свойств исходных соединений. Например: NH_3 – газ, а хлорид аммония – твердая соль; AgCl – нерастворимое в воде соединение, а комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хорошо растворимая соль; KCN – сильнейшее ядовитое вещество, а комплекс $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – безопасное соединение.

1.1. Состав комплексных соединений

Существуют комплексные соединения с комплексным катионом $[\text{Cu}_4(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, комплексным анионом $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, одновременно комплексным катионом и комплексным анионом $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ и электронейтральные комплексы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

Комплексные соединения состоят из внутренней сферы – комплексного иона и внешней сферы – простых катионов или анионов.



Внутренняя сфера комплекса (комплексный ион) записывается в квадратных скобках. Она состоит из комплексообразователя и лигандов. В приведенных выше примерах комплексообразователем являются положительно заряженные ионы Cu^{2+} и Pt^{4+} , лигандами – молекулы NH_3 и анионы Cl^- .

Комплексообразователь является центральной частью комплекса. Как правило, комплексообразователь – это положительно заряженный ион металла, иногда комплексообразователем могут быть нейтральные атомы металла $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$ или положительно заряженные ионы металлов $\text{Na}_2[\text{Si}^{+4}\text{F}_6]$. В принципе комплексообразователем может выступать любой элемент, но чаще всего комплексообразователями являются d-металлы.

Лигандами являются либо нейтральные молекулы (NH_3 , H_2O , CO , $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и др.), либо отрицательно заряженные ионы – анионы (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , CN^- , NCS^- , O^{2-} , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др.).

Комплексообразователь соединяется с лигандами при помощи донорно-акцепторной связи. В комплексном соединении он выступает акцептором, ибо у него на внешней оболочке имеются свободные орбитали, а лиганды – донорами, т.к. обладают одной или несколькими неподеленными электронными парами.

Число связей, образуемых комплексообразователем с лигандами, называется координационным числом (к.ч.). Так, в комплексном ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ координационное число Cu^{2+} равно 4, в ионе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ коорди-

национное число Pt^{4+} равно 6, а в ионе $[Fe(S_2O_3)_3]^{3-}$ координационное число Fe^{3+} равно 6, т.к. в этом случае каждый анион $S_2O_3^{2-}$ образует с ионом Fe^{3+} две связи и в сумме с ионом железа образуется 6 связей.

Координационное число, проявляемое тем или иным комплексообразователем, зависит как от заряда (степени окисления), размеров комплексообразователя, природы лигандов, так и от условий образования комплексов: концентрации исходных веществ, температуры и др.

Приведем наиболее характерные координационные числа, соответствующие определенному заряду комплексообразователя.

Заряд комплексообразователя:	1+	2-	3+	4+
Значение координационного числа:	2	4;6	6;4	8

Как правило, координационное число по величине больше заряда комплексообразователя. Наиболее часто встречающиеся к.ч. равны 4 или 6 (более чем у 95 %).

С другой стороны, число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса, называют координационной емкостью лиганда, или дентантностью. Лиганды, занимающие во внутренней сфере комплекса одно место, называются монодентантными (NH_3 , H_2O , Cl^- , I^- и др.). Лиганды, занимающие у комплексообразователя два или несколько мест, называются полидентантными лигандами ($S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.).

Комплексные соединения в целом – электронейтральные вещества. Заряд комплексного иона компенсируется зарядом внешней среды. Это значит, что заряд комплексного иона равен по величине заряду внешней среды, но имеет противоположный знак. С другой стороны, заряд комплексного иона равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Отсюда легко определить заряд комплексообразователя. Например, в комплексном соединении $K_2[PtCl_6]$ заряд комплексного иона 2-, лиганды – анионы хлора – в сумме составляют заряд 6-, отсюда следует, что заряд комплексообразователя будет 4+ (т.е. Pt^{4+}).

В молекулах комплексных соединений встречаются практически все виды химической связи.



Между комплексным ионом и внешней средой – ионная связь. Лиганды связаны с комплексообразователем при помощи донорно-акцепторной связи. В молекулах-лигандах и в ионе внешней сферы имеет место ковалентная связь.

1.2. Номенклатура комплексных соединений

Как и в простых соединениях, в комплексных сохраняется тот же порядок названия соединений: первым называют анион, а вторым – катион независимо от того, является ли ион простым или комплексным.

В названиях комплексных ионов или молекул сначала указываются лиганды в алфавитном порядке независимо от заряда.

Названия анионных лигандов состоят из названия иона или корня названия с добавлением окончания о-:

Br^- – бром-;	SCN^- – родано-;
Cl^- – хлоро-;	CO_3^{2-} – карбонато-;
OH^- – гидроксо-;	NO_2^- – нитрито-;
O^{2-} – оксо-;	NO_3^- – нитрато-;
O_2^{2-} – пероксо-;	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато-;
CN^- – циано-;	SO_4^{2-} – сульфато-;
H^- – гидридо-;	HSO_4^- – гидросульфато-;
S^{2-} – сульфидо-;	ClO_4^- – перхлорато-;
F^- – фторо-;	
I^- – иодо-;	и др.

Анионы углеводородов в качестве лигандов называют без окончания о-: CH_3 – метил; C_6H_5 – фенил и т.д.

Нейтральные лиганды (молекулы) называют так же, как они обычно называются:

H_2O – аква-;	CS – тиокарбонил-;
NH_3 – аммин-;	N_2H_4 – гидразин-;
CO – карбонил-;	C_6H_6 – бензол-;
NO – нитрозил-;	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ – пиридин.

Число лигандов каждого вида, если их больше единицы, указывают греческими числительными в виде приставки: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.

Если анион комплексный, то в названии комплексного аниона к комплексообразователю прибавляют суффикс ат. $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ – гексахлоротитанат (IV).

Степень окисления металла указывают в скобках римскими цифрами.

Примеры:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – хлорид пентаамминхлорокобальта (III),

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{OH}]\text{NO}_3$ – нитрат гидроксодиаминакваплатины (II),

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексахлороплатинат (IV) калия,

$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацинкоферрат (II) натрия,

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]$ – диакватетрафторохромат (III) аммония,

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонилжелеза (0).

Как видно из приведенных примеров, название комплексного иона пишется слитно независимо от его сложности. Отдельным словом называется ион внешней сферы.

Приведем названия нескольких комплексообразователей в комплексном анионе:

B – борат, Al – алюминат, V – ванадат, Ti – титанат, Mn – манганат, Fe – феррат, Ni – никелат, Cu – купрат, Zn – цинкат, Ag – аргентат, Sn – станнат, Au – аурат, Hg – меркурат (гидраргерат), Pb – плюмбат, Bi – висмутат, Co – кобальтат, Si – силикат.

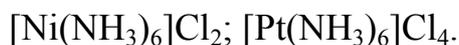
1.3. Классификация комплексных соединений

Комплексные соединения как по строению, так и по свойствам очень разнообразны. Пока нет единого признака, по которому можно было бы дать их полную классификацию. Сейчас существует несколько видов (способов) классификации комплексных соединений. Наиболее распространенной является классификация по типу лигандов:

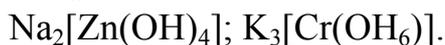
а) Аквакомплексы (лиганды являются молекулами воды):



б) Аммиакаты (лиганды – молекулы аммиака):



в) Гидроксокомплексы (лиганды – ионы OH^-):



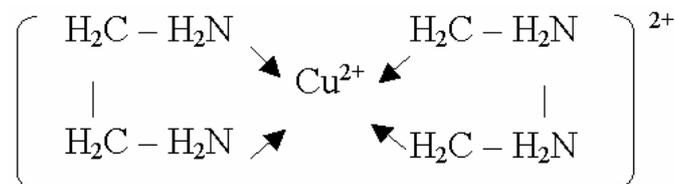
г) Ацидокомплексы (лиганды – анионы различных кислот):



д) Комплексы смешанного типа (лиганды – различные ионы или молекулы):



Комплексные соединения со сложной структурой комплексных молекул выделяют в отдельную группу под названием «циклические или хелатные» («клешевидные»), они содержат полидентантные лиганды, связанные с комплексообразователем несколькими связями.



Различают также одноядерные комплексы (содержащие один центральный атом – комплексообразователь), например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, и многоядерные комплексы (содержащие два и более центральных атома), например $\text{K}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = \text{K}_4[\text{Co}_2^{+3}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{OH})_2]$.

Выше были приведены примеры комплексных связей, которые иногда подразделяют:

на катионные – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$,

анионные – $\text{Na}_2[\text{PtF}_6]$,

нейтральные – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$,

смешанные – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PtF}_6]$.

Существуют и другие классификации комплексных соединений.

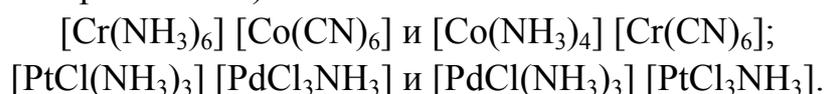
1.4. Изомерия комплексных соединений

Изомерией называют явления существования соединений с одинаковым количественным и качественным составом, но различных по строению или расположению атомов в пространстве и в связи с этим обладающих различными свойствами.

Что касается комплексных соединений, то для них существуют несколько видов изомерии. Их можно объединить в две группы: 1) виды структурной изомерии; 2) виды пространственной изомерии.

1. Группа видов структурной изомерии

а) *Координационная изомерия* присуща таким комплексным соединениям, у которых комплексными являются и катион, и анион (т.е. у которых два комплексообразователя):

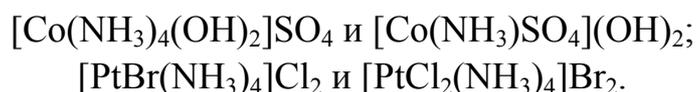


При координационной изомерии происходит обмен лигандами у комплексообразователя.

б) *Сольватная (гидратная) изомерия* характерна для соединений, имеющих одинаковый состав, но различное расположение молекул воды во внутренней и внешней сфере:



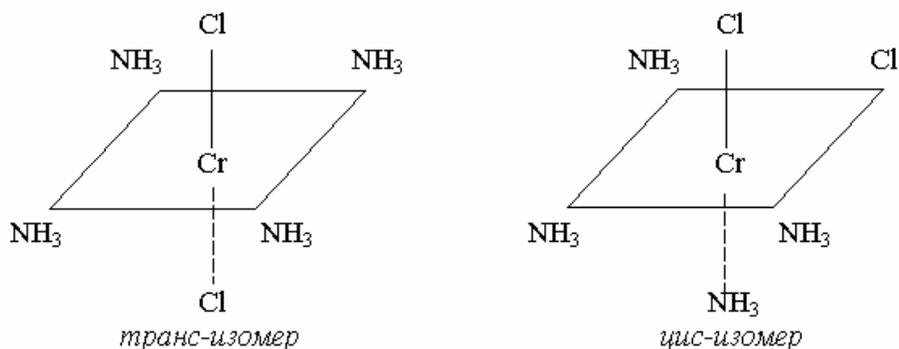
в) *Ионизационная изомерия* обусловлена различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения:



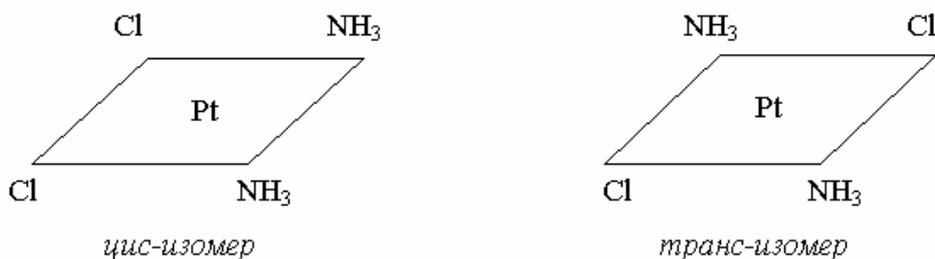
2. Группа видов пространственной изомерии

а) *Геометрическая (пространственная) изомерия* связана с различным расположением лигандов вокруг центрального атома. Иногда этот вид называют *цис-* и *транс-*изомерией.

Например, для комплексного соединения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ существуют два пространственных изомера:



У комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ тоже два изомера:



У *цис-*изомера одинаковые лиганды расположены по одну сторону от центрального атома, а у *транс-*изомера – по разные стороны от комплексообразователя.

б) *Оптическая (зеркальная) изомерия* встречается у комплексов, содержащих три различных лиганда. Причем расположение лигандов другой молекулы является зеркальным отражением первой молекулы.



Оптические изомеры отличаются тем, что один из них вращает плоскость поляризации света вправо (правовращающий изомер), а другой – влево (левовращающий изомер). Лево- и правовращающие изомеры имеют разную химическую и биологическую активность.

1.5. Химическая связь в комплексах

Для объяснения химической связи используют три метода: метод валентных связей, метод кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей.

1.5.1. Метод валентных связей

Метод валентных связей строится на позиции ковалентности химической связи между комплексообразователем и лигандами, т.к. донорно-акцепторная связь является частным случаем ковалентной связи.

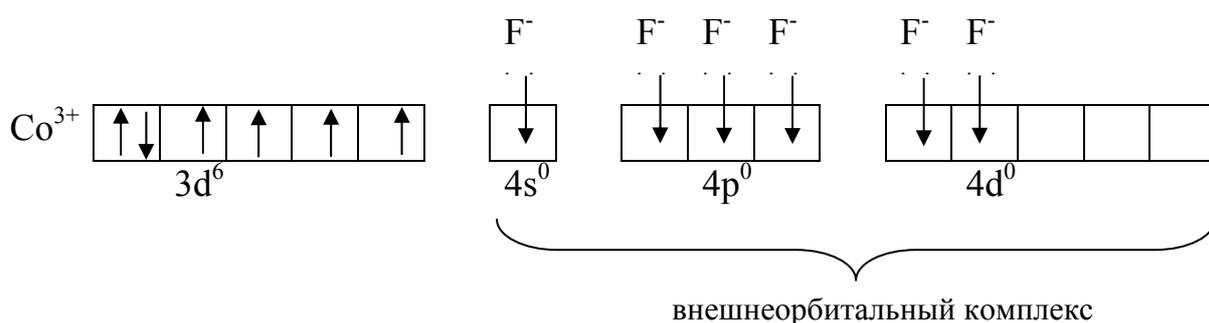
Метод валентных связей объясняет взаимодействие между комплексообразователем и лигандами как донорно-акцепторное взаимодействие, при котором центральный атом (комплексообразователь) имеет на внешнем квантовом уровне ряд свободных орбиталей и выступает акцептором, а каждый лиганд содержит одну неподеленную электронную пару (или несколько пар) и является донором. При взаимодействии лигандов с комплексообразователем последний подвергается гибридизации. При этом тип гибридизации определяет геометрическую конфигурацию комплекса. Следовательно, метод валентных связей хорошо объясняет геометрическое строение комплексных ионов (соединений).

В гибридизации центрального атома (атома- или иона-комплексообразователя) могут участвовать s-, p-, и d-орбитали. В зависимости от формы орбиталей и их количества образуется тот или иной тип гибридизации и соответственно геометрическая конфигурация комплексного соединения.

Рассмотрим несколько примеров:

Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$

На внешнем уровне у иона Co^{3+} содержатся электроны $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$. Изобразим в виде ячеек:



Лиганды (шесть ионов фтора F^-) отдают свои неподеленные пары электронов на свободные внешние орбитали иона Co^{3+} . Образуются шесть донорно-акцепторных связей. В данном случае в образовании шести донорно-акцепторных связей участвуют одна s-орбиталь, три p-орбитали и две d-орбитали. Следовательно, в ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет место sp^3d^2 -гибридизация. При этой гибридизации $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет октаэдрическую конфигурацию (рис. 1.1, а).

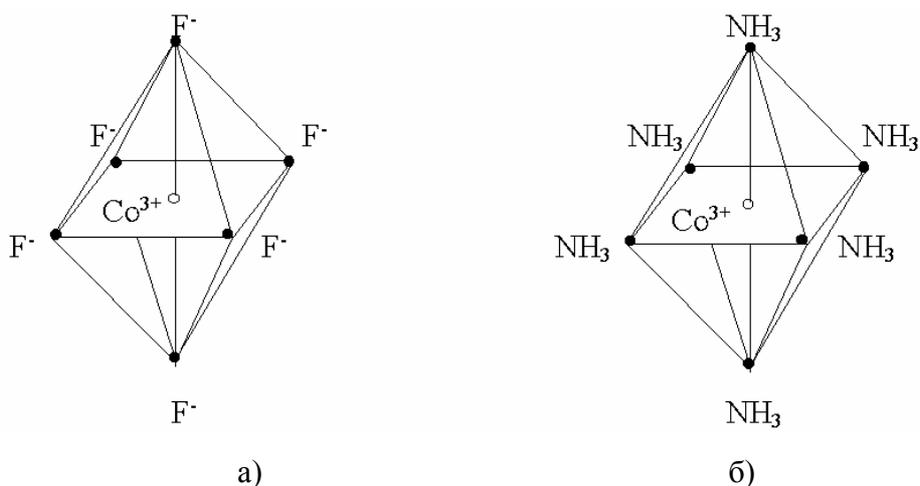
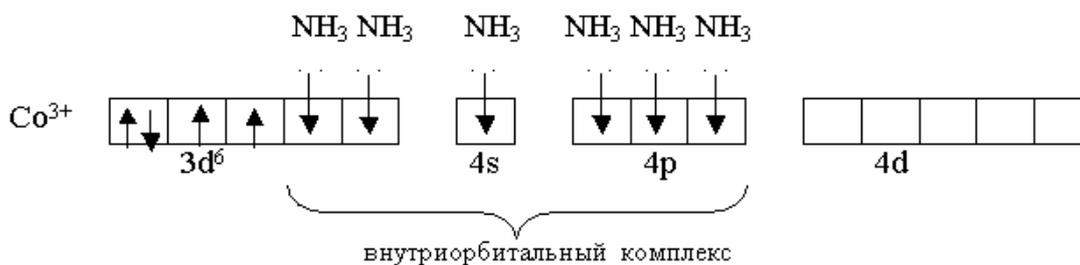


Рис. 1.1. Октаэдрическая конфигурация комплексов кобальта:
а) внешнеорбитального $[\text{CoF}_6]^{3-}$; б) внутриорбитального $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Для комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ конфигурация в виде ячеек следующая:



В отличие от предыдущего комплекса ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ является внутрIORбитальным комплексом. Под влиянием поля сильных лигандов NH_3 неспаренные электроны на 3d-подуровне иона Co^{3+} отталкиваются от лигандов и происходит их спаривание на 3d-подуровне Co^{3+} . Освободившиеся две d-орбитали на третьем уровне участвуют в образовании комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. В данном случае имеет место d^2sp^3 -гибридизация. Гибридизация d^2sp^3 аналогично гибридизации sp^3d^2 определяет октаэдрическую конфигурацию комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (рис. 1.1,б).

У комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеются неспаренные электроны, и он обладает парамагнитными свойствами. Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ диамагнитный. У него нет неспаренных электронов.

При взаимодействии лигандов с комплексообразователем заполненные электронами орбитали лигандов, внедряясь в электронную оболочку комплексообразователя по донорно-акцепторному признаку, оказывают влияние на состояние электронов комплексообразователя, находящихся на d-подуровне. При этом неспаренные электроны комплексообразователя, испытывая отталкивание от электронных пар лигандов, могут спариваться, переходя на более дальние от лигандов орбитали центрального атома. Наиболее сильное влияние на неспаренные электроны комплексообразователя оказывают атомы лигандов с относительно низким значением электроотрицательности (например P, N и др.). Донорные атомы с большой электроотрицательностью прочнее удерживают свою неподеленную пару и труднее передают ее комплексообразователю. На силу поля лигандов влияют также и размеры донорных атомов лигандов. Чем больше размер донорного атома, тем меньше концентрация электронной плотности и меньше сила поля лиганда. Следовательно, большей силой поля обладают лиганды, содержащие небольшие по размерам атомы и обладающие низ-

кой электроотрицательностью. Лиганды по возрастанию силы поля можно расположить в следующий ряд:

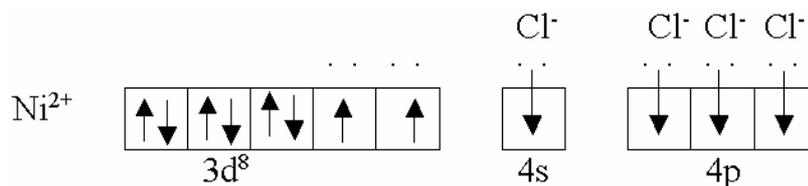


В приведенных выше примерах ион фтора F^- расположен в первой половине ряда, а молекулы аммиака – во второй половине данного ряда. Следовательно, сила поля у лигандов NH_3 значительно больше, чем у ионов фтора, и лиганды NH_3 приводят к смешиванию (к спариванию) электронов на d-подуровне и образованию внутриорбитального комплекса.

Комплексы типа d^2sp^3 , называемые внутриорбитальными (низкоспиновыми), более устойчивые, чем комплексы типа sp^3d^2 , называемые внешнеорбитальными (высокоспиновыми).

Рассмотрим другие конфигурации комплексов.

Комплекс $[NiCl_4]^{2-}$ имеет следующую структуру:



Комплексообразователь Ni^{2+} для образования комплекса выделяет одну 4s-орбиталь и три 4p-орбитали. Следовательно, в данном комплексе sp^3 -гибридизация и тетраэдрическая конфигурация (рис. 1.2,а).

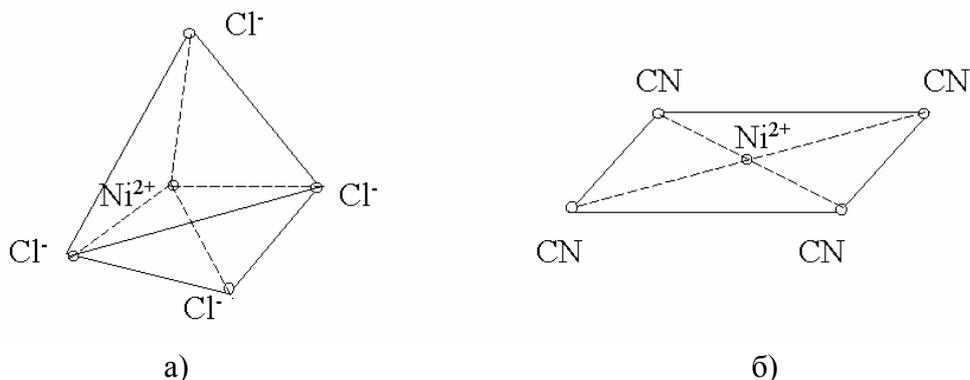
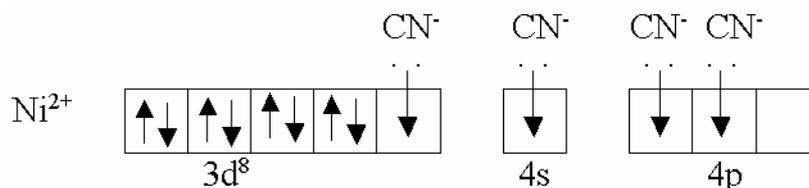


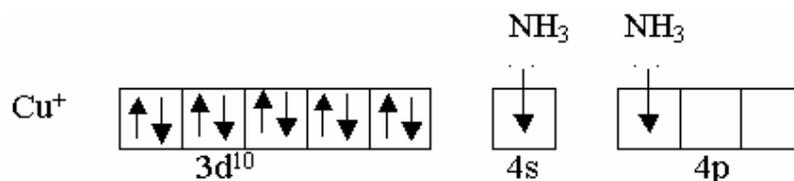
Рис. 1.2. Тетраэдрическая конфигурация комплекса $[NiCl_4]^{2-}$ (а); квадратная конфигурация комплекса $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (б)

Комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$ имеет строение:



Так как ион CN^- относится к группе лигандов, обладающих значительной силой поля, то у комплексообразователя Ni^{2+} на 3d-подуровне происходит дополнительное спаривание электронов и освобождение одной d-орбитали для образования связи с лигандами. В ионе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ dsp^2 -гибридизация центрального иона Ni^{2+} и квадратная конфигурация комплекса (рис. 1.2,б).

Комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ имеет строение:



Два лиганда NH_3 занимают у комплексообразователя Cu^+ одну 4s- и одну 4p-орбиталь. В данном комплексе sp-гибридизации комплекс имеет линейное строение.

Метод валентных связей является наглядным методом, хорошо объясняющим геометрическую гибридизацию, но он не может дать качественной характеристики оптических свойств и прочности комплексов. В этом отношении более эффективными являются теория кристаллического поля и метод молекулярных орбиталей.

1.5.2. Теория кристаллического поля

В методе валентных связей при объяснении химической связи в комплексах исходят из положения, что связь между лигандами и комплексообразователем ковалентная, реализуемая по донорно-акцепторному принципу, и в этом методе практически не учитывается влияние поля лигандов на состояние комплексообразователя. В противовес этому теория кристаллического поля предполагает, что связь между лигандами и центральным атомом обеспечивается электростатическим взаимодействием между лигандами и комплексообразователем, т.е. является ионной.

Первоначально основы теории кристаллического поля были разработаны для объяснения свойств кристаллических соединений, поэтому сама теория получила такое название. Применительно к комплексам теория кристаллического поля рассматривается как теория поля лигандов. Лиганды создают электростатическое поле, под влиянием которого изменяется

электронная структура центрального атома, а именно d-орбитали комплексобразователя под действием поля лигандов получают различное энергетическое расположение. Если без лигандов все пять d-орбиталей центрального атома находятся на одном и том же энергетическом уровне, как говорят пятикратно вырождено, то в поле лигандов они расщепляются на два и более энергетических уровня, их количество зависит от симметрии поля.

Как известно, d-орбитали по разному располагаются в пространстве относительно ядра атома. На рис. 1.3 показано расположение в пространстве всех пяти d-орбиталей относительно координатных осей.

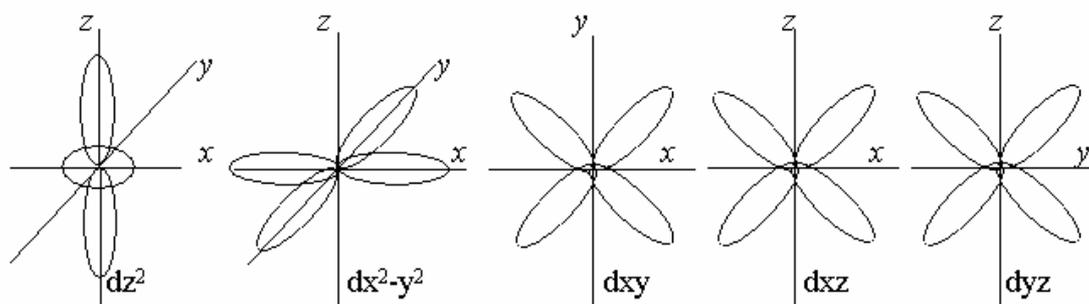


Рис. 1.3. Расположение в пространстве d-орбиталей

Как видно из рис. 1.3, dz^2 -орбиталь расположена по оси z, а орбиталь dx^2-y^2 лежит на осях x и y. Три другие орбитали находятся в пространстве между осями, соответственно dxy – между осями x и y, dxz – между осями x и z, dyz – между осями y и z.

Без поля лигандов (аналогично, как и в шаровом поле) все d-орбитали комплексобразователя находятся на одном энергетическом уровне. Однако, если d-орбитали попадают в действие какого-либо поля, например октаэдрического, то они перераспределяются на различные энергетические уровни. Если в тетраэдрическом комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ изобразим положение координатных осей x, y, z (рис. 1.4,б), а затем наложим на эту фигуру поочередно dz^2 -орбиталь и dx^2-y^2 -орбиталь, то увидим, что на противоположные полюса этих орбиталей будут действовать лиганды (ионы F^-), располагающиеся на осях z, x, и y. Следовательно, орбитали dz^2 и dx^2-y^2 иона Co^{3+} испытывают действие поля лигандов (ионов F^-) и соответственно повышают свою энергию (рис. 1.5). Далее сделаем такую же операцию и на октаэдрическую структуру комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (рис. 1.4,б) наложим конфигурации dxy -, dxz -, dyz -орбиталей (рис. 1.6). Мы увидим, что эти три орбитали попадают между осей и, следовательно, не испытывают прямого

действия поля лигандов. Поэтому по энергетическому расположению они находятся ниже, чем орбитали dz^2 и dx^2-y^2 (рис 1.5).

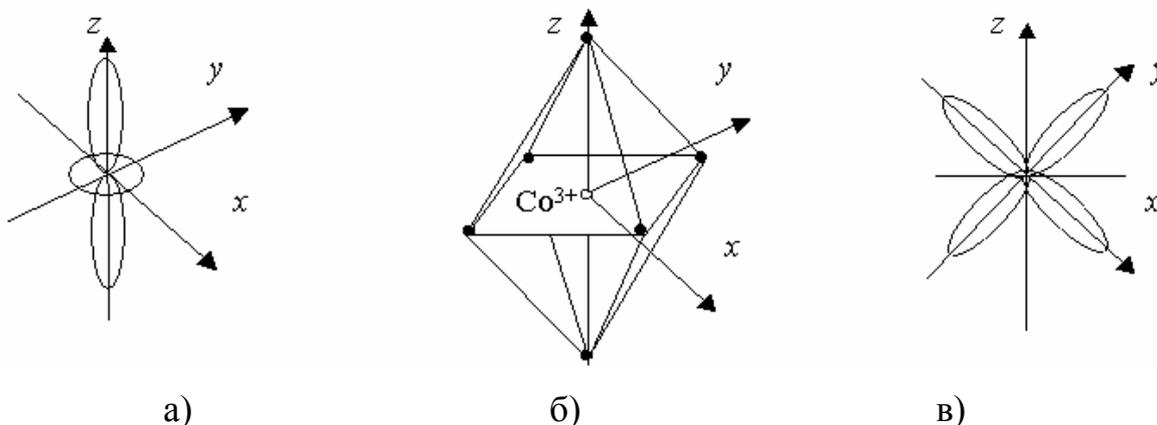


Рис. 1.4. Положение dz^2 -орбитали (а); структура октаэдрического комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (б); положение dx^2-y^2 -орбитали (в)

Таким образом, октаэдрическое поле лигандов в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ вызывает расщепление d-орбиталей на два уровня: верхний, состоящий из dz^2 - и dx^2-y^2 -орбиталей, и нижний, состоящий из dxy -, dxz -, dyz -орбиталей. Причем величина расщепления $\Delta_{\text{окт}}$, называемая энергией расщепления (рис 1.5), зависит от силы поля лигандов, в слабом поле она небольшая, а в сильном поле (например в поле лигандов NH_3) она резко возрастает: $\Delta_{\text{окт}}(\text{NH}_3) > \Delta_{\text{окт}}(\text{F}^-)$.

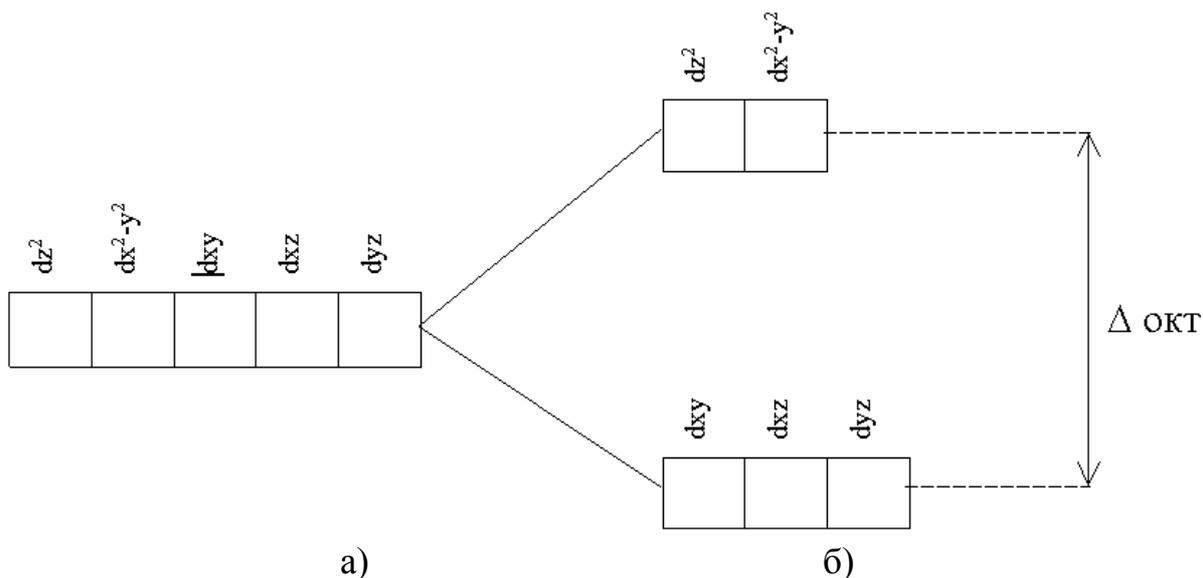


Рис. 1.5. Расположение d-орбиталей: а – свободного иона Co^{3+} ; б – в октаэдрическом поле лигандов

Рассмотрим картину расщепления d-подуровня иона комплексобразователя в поле лигандов других симметрий.

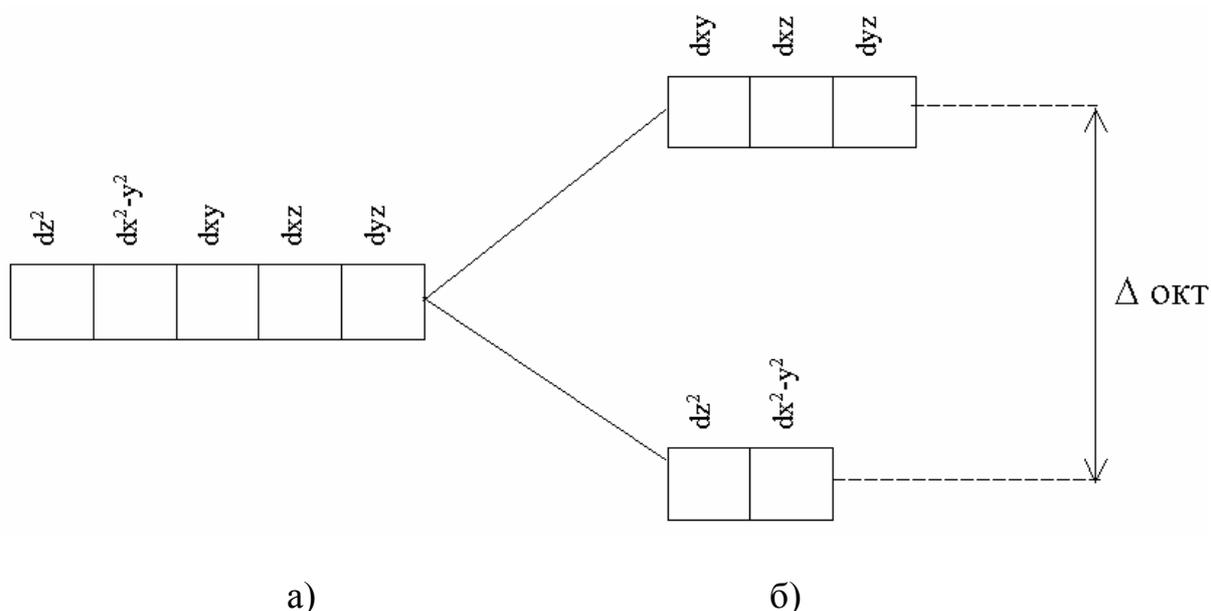


Рис. 1.6. Расположение d-орбиталей: а – в свободном поле Co^{3+} ; б – в тетраэдрическом поле лигандов

В тетраэдрическом поле картина расположения d-орбиталей центрального атома будет противоположной расположению в октаэдрическом поле.

Для наглядности изобразим положение координат в тетраэдрической структуре иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (рис. 1.7) и мысленно совместим с этой структурой положение в пространстве всех d-орбиталей, изображенных на рис. 1.3.

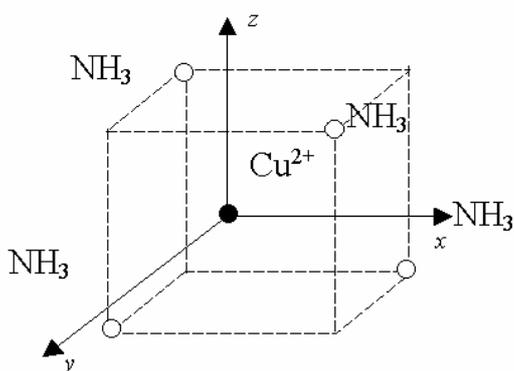


Рис. 1.7. Расположение координатных осей в тетраэдрическом комплексе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Мы увидим, что влияние поля лигандов в тетраэдрическом поле испытывают d-орбитали, расположенные в пространстве между осями координат dxy , dxz и dyz . Следовательно, по энергии они располагаются выше, чем орбитали dz^2 и dx^2-y^2 (рис. 1.6).

В квадратном поле лигандов, например комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, расположение d-орбиталей иона-комплексобразователя Ni^{2+} имеет следующую картину (рис. 1.8,а).

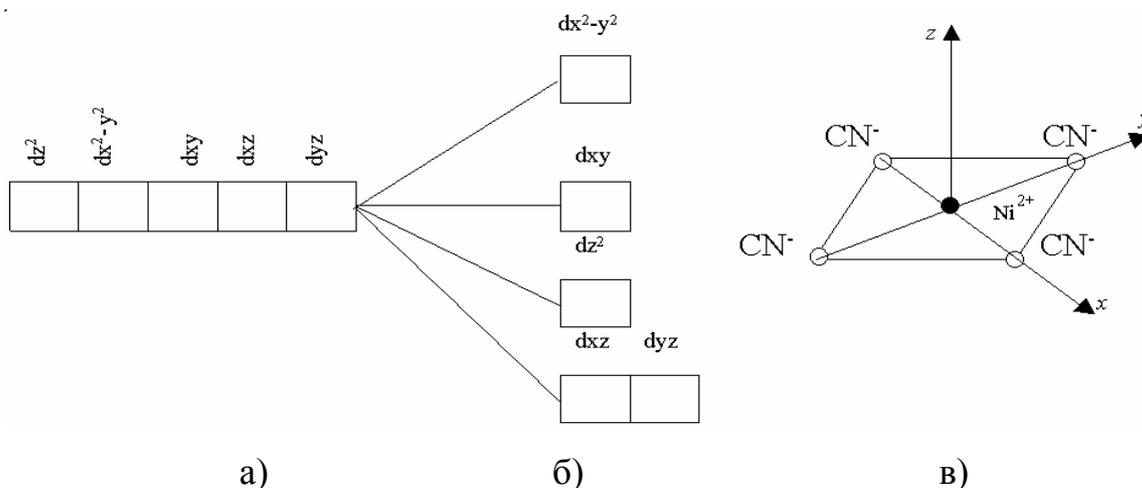


Рис. 1.8. Расположение d-орбиталей свободного иона Ni^{2+} (а); в квадратном поле лигандов (б); расположение квадратного комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ относительно координатных осей (в)

Эта картина вытекает из наложения на плоский квадратный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, изображенный на рис. 1.8,в, d-орбиталей (см. рис. 1.3). В данном случае наибольшее воздействие лиганд испытывает орбиталь dx^2-y^2 , значительно меньшее воздействие поля лиганд испытывает орбиталь dxy , расположенная между осями x и y . Затем еще ниже по энергии располагаются орбиталь dz^2 , которая воспринимает влияние поля лиганд только своим центральным ободком. Две другие орбитали dxz и dyz практически не испытывают влияние лиганд, поэтому они располагаются на самом нижнем уровне (см. рис. 1.8,а).

Число слоев, на которые расщепляется d-подуровень центрального атома, зависит от симметрии поля лиганд, а величина расщепления Δ определяется как симметрией поля, так и силой лигандов.

Наибольшая величина расщепления d-подуровня имеет место в квадратно-плоскостном поле, меньше всего расщепление в тетраэдрическом поле. По величине расщепления можно записать следующий ряд:

$$\Delta_{\text{квадр}} > \Delta_{\text{тетрагон. пирам}} > \Delta_{\text{окт}} > \Delta_{\text{тетраэдр}}$$

При одном и том же центральном ионе с одинаковой конфигурацией комплексов величина расщепления Δ тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами.

По результатам исследования спектров комплексов был построен так называемый спектрохимический ряд лигандов, который соответствует последовательности лигандов с уменьшением способности вызывать расщепления d-подуровня:



В зависимости от величины расщепления d-подуровня Δ могут образовываться либо низко-, либо высокоспиновые комплексы. Сравним два комплекса кобальта $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$ является высокоспиновым, т.к. сила поля лигандов F^- слабая, величина расщепления $\Delta_{\text{окт}}$ небольшая, и заполнение электронами всех d-орбиталей идет в соответствии с принципом Гунда, т.е. сначала по одному электрону на орбиталь, а затем спаривание. В результате имеем четыре неспаренных электрона, и суммарное значение спина равно 2 (рис. 1.9).

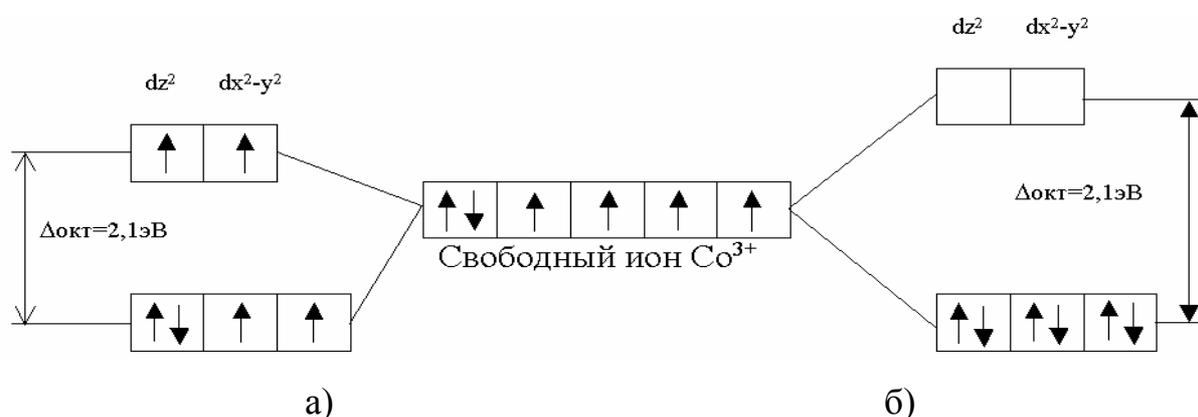


Рис. 1.9. Расположение d-орбиталей в высокоспиновом $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (а) и низкоспиновом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (б) комплексах кобальта

Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ является низкоспиновым, т.к. значительная величина расщепления d-подуровня, вызываемая полем сильных лигандов NH_3 , привела к тому, что по принципу Гунда заполняются электронами полностью нижележащие орбитали и в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ неспаренные электроны отсутствуют (см. рис. 1.9).

Наличие в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ четырех неспаренных электронов обеспечивает комплексу магнитные (парамагнитные) свойства. Отсутствие в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ неспаренных электронов, наоборот, лишает комплекс магнитных свойств, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ диамагнитен.

Большинство комплексных соединений d-металлов является окрашенными веществами. Цвет комплексов обусловлен тем, что величина расщепления d-подуровня Δ лежит в пределах 1 – 4 эВ, что позволяет

d-электронам при поглощении кванта света переходить с одного слоя на другой в пределах расщепленного d-подуровня и обеспечивать соответствующую окраску комплексному соединению.

1.5.3. Метод молекулярных орбиталей

Метод валентных связей наглядно показывает геометрическую конфигурацию комплексов, но не может объяснить оптические свойства соединений, их окраску и прочность.

Теория кристаллического поля позволяет дать объяснение некоторым физико-химическим свойствам комплексных соединений, например она хорошо объясняет спектры поглощения, почему комплексы окрашены, магнитные свойства, относительную стабильность соединений, стереохимию и др. Однако она полностью игнорирует ковалентность связи между комплексообразователем и лигандами, что является недостатком теории.

Метод молекулярных орбиталей как бы объединяет воедино основные положения метода валентных связей (ковалентный подход к связи) и метода кристаллического поля, основывающегося на ионном характере связи. Согласно теоретическим предпосылкам метода молекулярных орбиталей химическая связь в комплексных соединениях обеспечивается электронами, находящимися на вновь образованных молекулярных орбиталях. При взаимодействии лигандов с комплексообразователем атомные орбитали лигандов и комплексообразователя объединяются и образуют молекулярные орбитали.

Прежде чем рассматривать конкретные примеры, необходимо вспомнить основные положения метода молекулярных орбиталей. Согласно этому методу из двух атомных орбиталей (и лиганда, и комплексообразователя) образуются две молекулярные орбитали, причем молекулярная орбиталь, имеющая величину энергии меньшую, чем атомная, называется связывающей, а молекулярная орбиталь с большим значением энергии, чем у атомной, называется разрыхляющей.

Общее число молекулярных орбиталей должно быть равно суммарному числу атомных орбиталей. Образуются как σ -, так и π -молекулярные орбитали. Если атомная орбиталь не участвует в образовании связи, то она переходит в систему молекулярных орбиталей комплекса как не связывающая, присоединенная к одному атому. Молекулярные орбитали с одинаковым значением энергии изображаются на одном уровне. Распределение электронов по молекулярным орбиталям происходит по тем же принципам, что и по атомным (принципу наименьшей энергии, правилу Гунда и принципу Паули).

Для характеристики конкретного соединения по методу молекулярных орбиталей строят энергетическую диаграмму комплекса, причем в диаграмму уровней энергии помещают только валентные орбитали комплексообразователя по одной орбитали с двумя электронами от каждого лиганда.

Комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Упрощенная схема-диаграмма по методу молекулярных орбиталей представлена на рис. 1.10.

Как видно из рис 1.10, суммарное количество молекулярных орбиталей (15) комплексного иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ равно суммарному числу атомных орбиталей комплексообразователя и лигандов (их тоже 15). Все связывающие молекулярные орбитали обозначены как $\sigma^{\text{св}}$, а разрыхляющие $\sigma^{\text{разр}}$ (или σ^*). Несвязывающие орбитали обозначены как $\pi_{xy}, \pi_{xz}, \pi_{yz}$. Расстояние между уровнем несвязывающих орбиталей π и уровнем разрыхляющих орбиталей $\sigma_{z^2}^*$ и $\sigma_{x^2-y^2}^*$, обозначенное на рис 1.10 значком $\Delta_{\text{окт}}$, дает величину расщепления d-подуровня комплексообразователя.

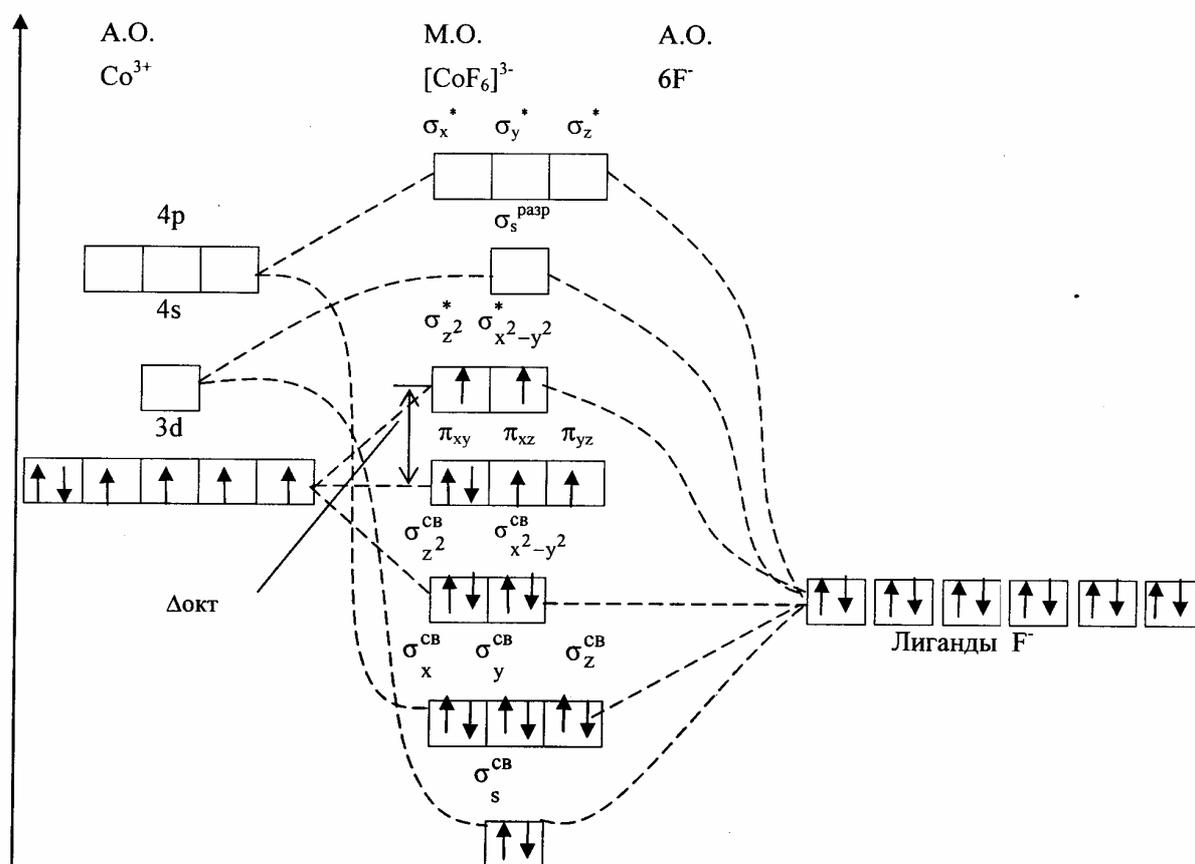


Рис. 1.10. Диаграмма внешнего комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Так как лигандами являются ионы F^- , обладающие слабым полем лигандов, то величина расщепления $\Delta_{окт}$ незначительная и молекулярные орбитали $\sigma_{z^2}^*$ и $\sigma_{x^2-y^2}^*$ очень близко расположены от орбиталей π_{xy} , π_{xz} , π_{yz} . Это значит, что при расщеплении электронов по молекулярным орбиталям согласно принципу Гунда все орбитали π_{xy} , π_{xz} , π_{yz} и $\sigma_{z^2}^*$, $\sigma_{x^2-y^2}^*$ получают сначала по одному электрону, а затем идет спаривание. В результате имеются: комплексный ион, в котором четыре неспаренных электрона, суммарное значение спинового квантового числа равно 2; комплекс высокоспиновый, обладающий магнитными свойствами; комплекс парамагнитный.

Комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Диаграмма уровней энергии по методу молекулярных орбиталей этого комплекса представлена на рис. 1.11.

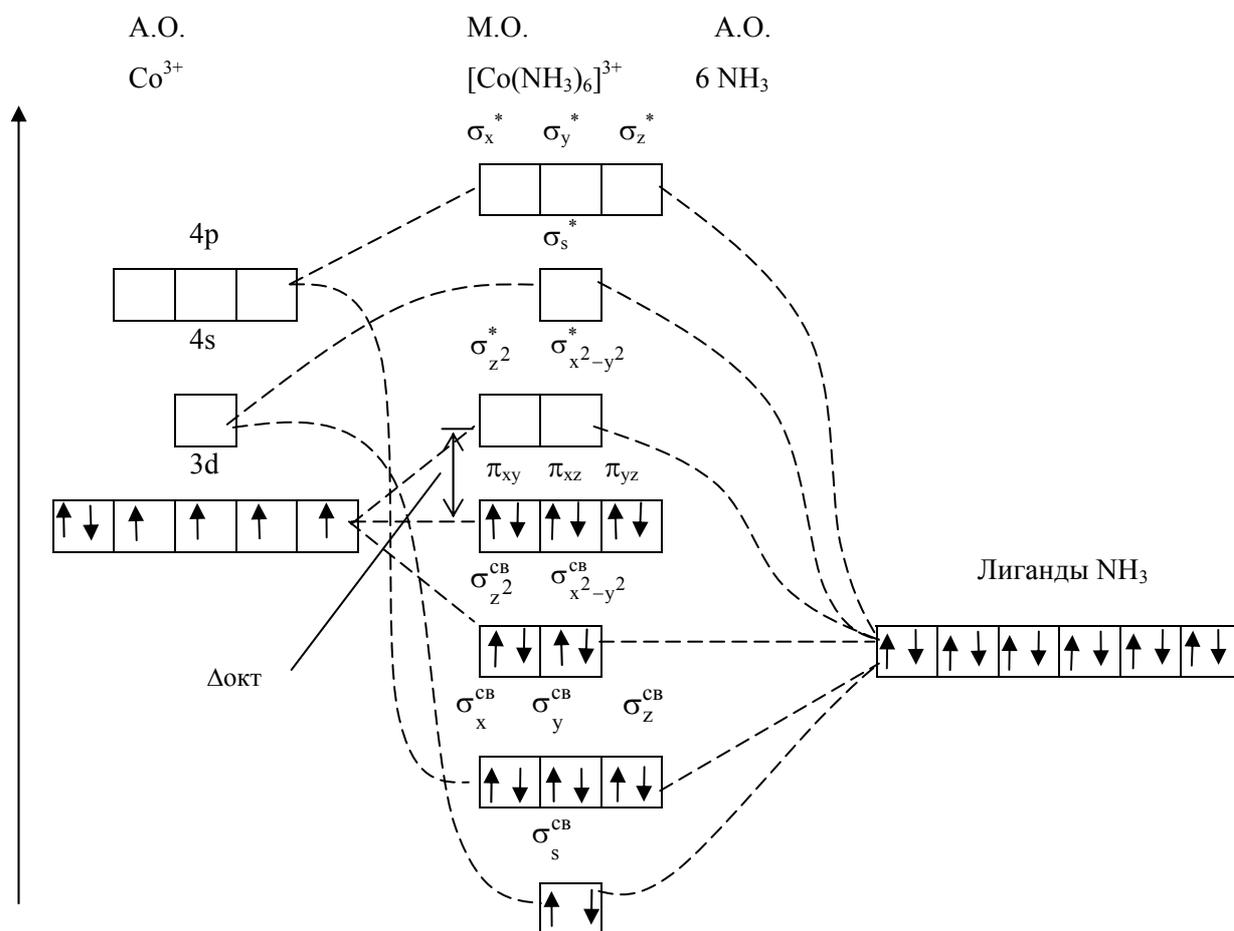


Рис. 1.11. Диаграмма внешнего комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Энергетическая диаграмма комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ практически совпадает с аналогичной диаграммой комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (см. рис. 1.10), за исключением высоты $\Delta_{\text{окт}}$. Так как лиганды NH_3 создают сильное поле, то величина расщепления d-подуровня $\Delta_{\text{окт}}$ в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ значительно больше, чем в комплексе $[\text{CoF}_6]^{3-}$, поэтому при заполнении электронами молекулярных орбиталей комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ сначала полностью (по два электрона) заполняются орбитали $\pi_{xy}, \pi_{xz}, \pi_{yz}$, а орбиталям $\sigma_{z^2}^*, \sigma_{x^2-y^2}^*$ уже не достается электронов. Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ низкоспиновый (суммарный спин равен нулю) и не обладает магнитными свойствами, он диамагнитен.

Октаэдрический комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Энергетическая диаграмма комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ отличается от диаграммы октаэдрических комплексов (рис. 1.12).

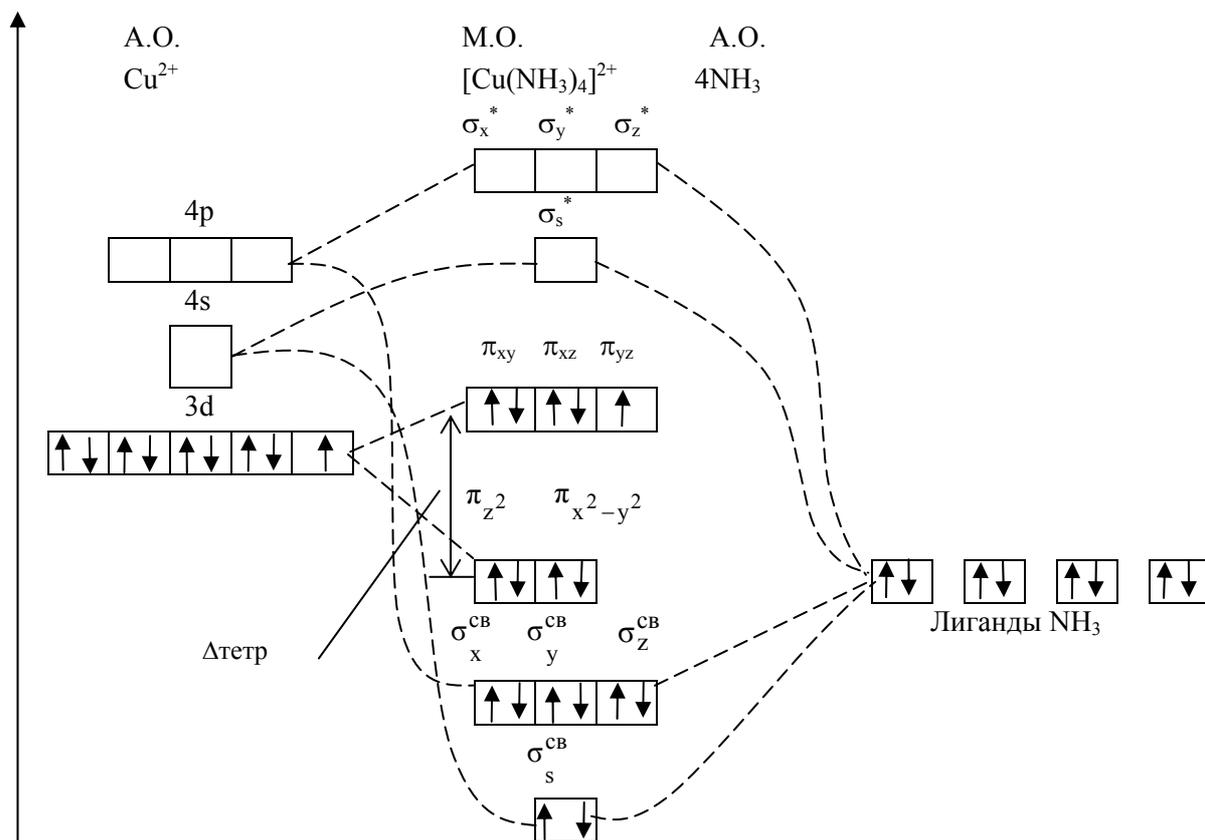


Рис. 1.12. Диаграмма уровней энергии МО тетраэдрического комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

На энергетической диаграмме комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ должно быть 13 молекулярных орбиталей, т.к. столько исходных, атомных орбиталей. В отличие от октаэдрического комплекса в данном тетраэдрическом ком-

плексе все пять d-орбиталей являются несвязывающими, т.е. не участвующими в образовании связей в комплексе.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ содержит неспаренный электрон и является парамагнитным.

Квадратный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Энергетическая диаграмма комплекса изображена на рис. 1.13.

Как было сказано выше, при рассмотрении метода валентных связей в комплексе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет место dsp^2 -гибридизация. Это значит, что в образовании связи принимают участие одна d-орбиталь, одна s-орбиталь и две p-орбитали комплексообразователя. Это видно и на диаграмме (рис. 1.13). Одна p-орбиталь иона Ni^{2+} в комплексе является несвязывающей (она обозначена π_p). Несвязывающими остаются и четыре d-орбитали.

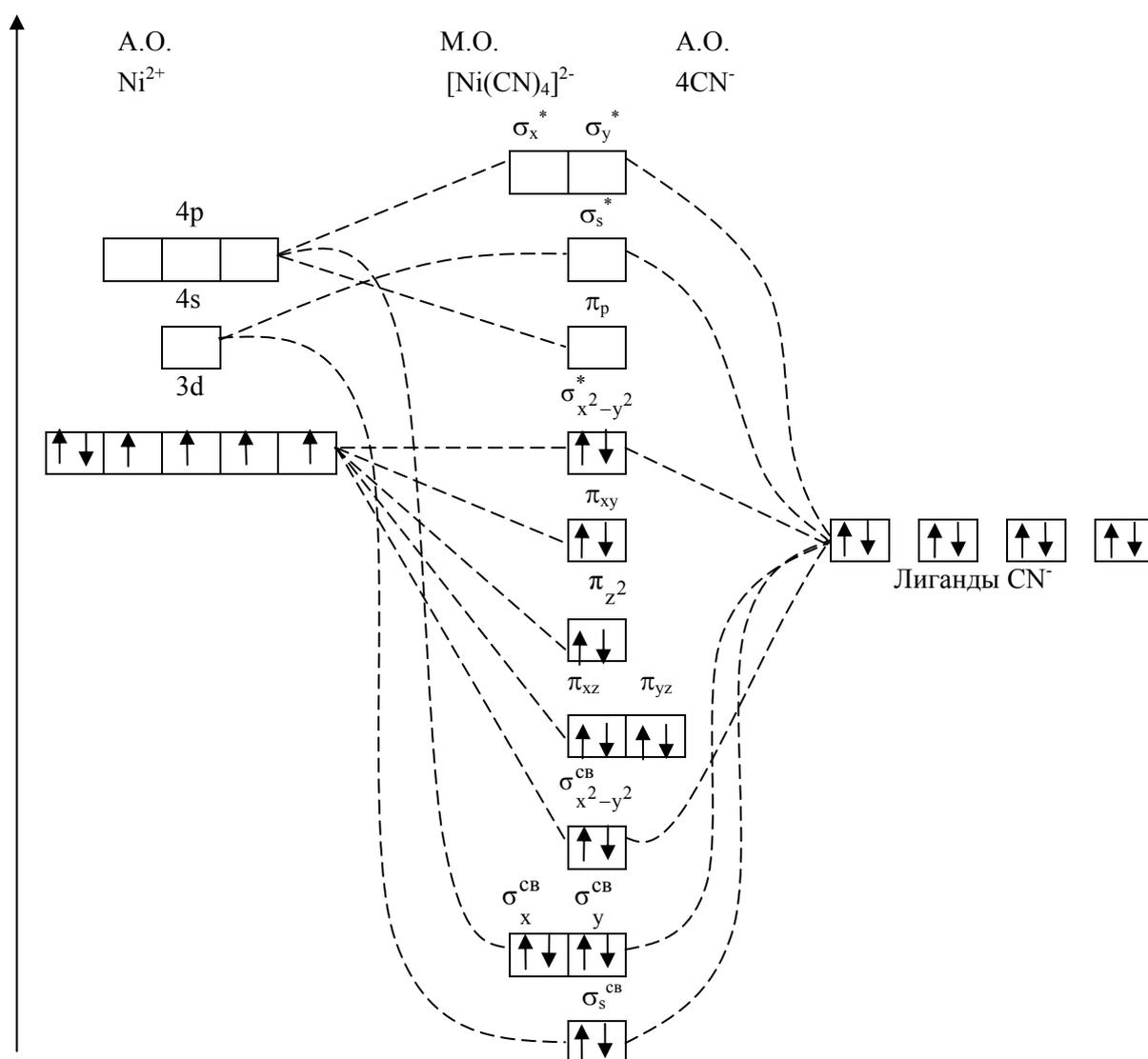


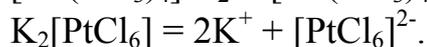
Рис. 1.13. Диаграмма уровней энергии МО плоскоквадратного комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Возможность перехода электрона с π_{xy} -несвязывающей молекулярной орбитали на разрыхляющую орбиталь $\sigma_{x^2-y^2}^*$ при поглощении кванта света придает комплексу соответствующую окраску.

Все три теории, описывающие химическую связь в комплексах, дополняют друг друга и практически объясняют многие особенности комплексных соединений.

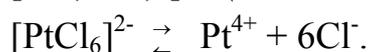
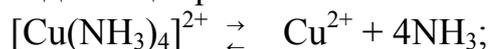
1.6. Диссоциация комплексных соединений

Устойчивость комплексов. При растворении комплексных соединений происходит их распад на ионы – комплексный ион и ионы внешней сферы:



Этот процесс назван первичной диссоциацией. Первичная диссоциация протекает по типу сильных электролитов.

Комплексные ионы, хотя и в незначительной степени, но тоже способны диссоциировать:



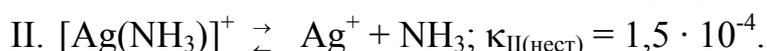
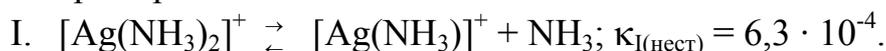
Процесс частичного распада в растворе комплексного иона на составляющие назовем вторичной диссоциацией. Вторичная диссоциация проходит по типу слабых электролитов. Так как процесс вторичной диссоциации происходит в незначительной степени и обратим, то с количественной стороны он может быть охарактеризован константой равновесия, которую для комплексов назвали константой нестойкости комплекса $\kappa_{\text{нест}}$:

$$\kappa_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 4,6 \cdot 10^{-14}.$$

Константа нестойкости может служить мерой устойчивости комплекса. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс.

Как и в случае слабых электролитов, диссоциация комплексов протекает ступенчато и каждая ступень диссоциации комплекса характеризуется своей константой нестойкости.

Например:



Всегда $\kappa_{\text{I(нест)}} > \kappa_{\text{II(нест)}} > \kappa_{\text{III(нест)}} > \dots$

Общая константа нестойкости равна произведению всех констант нестойкости последовательных ступеней диссоциации.

$$\kappa_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \kappa_{\text{I}} \cdot \kappa_{\text{II}} = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

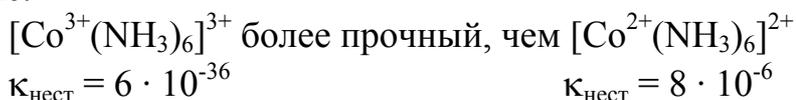
$$\kappa_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 9,3 \cdot 10^{-8}.$$

Константы нестойкости комплексов приведены в справочниках. Они используются не только для характеристики устойчивости комплексных соединений, но и для определения концентрации ионов в растворах комплексов.

Анализ констант нестойкости комплексов показывает, что прочность комплекса зависит:

- от природы центрального атома;
- степени его окисления;
- размеров и структуры электронных оболочек комплексообразователя и лигандов;
- природы лигандов.

Чем выше заряд комплексообразователя, тем более прочный комплекс.



С ростом заряда комплексообразователя устойчивость комплекса возрастает.

Прочность комплекса зависит от соотношения между размерами комплексообразователя и лигандов. Более прочные комплексы получаются, когда:

- а) небольшие размеры комплексообразователя и небольшие лиганды;
- б) комплексообразователи с большими радиусами и крупные лиганды.

Наиболее прочные комплексы образуют переходные металлы, которые для связи с лигандами используют кроме s- и p-орбиталей еще и d-орбитали нижележащих квантовых уровней.

1.7. Реакции с комплексными соединениями

Химические свойства комплексных соединений идентичны свойствам обычных соединений. Комплексы могут вступать в реакции обмена, замещения, окисления-восстановления и др. При этом комплексы могут разру-

6. Назовите следующие комплексы: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$; $(\text{NH}_4)_2[\text{PtF}_6]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6]$.
7. Какие виды изомерии встречаются в комплексных соединениях? Привести примеры.
8. Дать характеристику комплексов с позиции метода валентных связей.
9. В чём сущность теории кристаллического поля применительно к комплексным соединениям?
10. Дать характеристику комплексов с позиции метода молекулярных орбиталей.
11. Чем отличаются низкоспиновые и высокоспиновые комплексы?
12. Для комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$; $(\text{NH}_4)_2[\text{PtF}_6]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6]$ написать:
 - а) уравнения диссоциации;
 - в) выражения констант нестойкости.

Глава 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Любой химический процесс сопровождается тем или иным энергетическим эффектом: выделением или поглощением теплоты, света, выполнением электрической или механической работы.

Для более глубокого понимания энергетики химических процессов необходимо рассмотреть ряд основных понятий этой науки.

2.1. Основные понятия и определения

Объект исследования в термодинамике называется системой. Термодинамической системой может быть любой объект (тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, колба с раствором вещества, штатив с набором химических реактивов и т.п.), выделенный из окружающей среды с помощью реально существующей или воображаемой поверхности раздела.

Термодинамической системой называют комплекс взаимодействующих между собой физических тел, реально или мысленно обособленный от окружающей среды. Система может состоять из однородных частей, одинаковых по физическим и химическим свойствам, и неоднородных. Сово-

купность всех однородных частей системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам и ограниченных от других частей системы поверхностью раздела, называют *фазой*.

Различают системы однофазовые (гомогенные) и многофазовые (гетерогенные).

Гомогенная система состоит из одной фазы. Это однородная система. Интенсивные свойства такой системы одинаковы во всех ее частях.

Гетерогенная система состоит из двух или более фаз, между фазами имеется поверхность (граница) раздела.

Примерами гетерогенной системы могут быть две несмешиваемые жидкости, находящиеся в колбе, или кусочек металла, опущенный в раствор соляной кислоты.

Термодинамическая система, соприкасаясь с окружающей средой, может через поверхность раздела обмениваться с ней энергией и веществом или не обмениваться. В этом отношении различают изолированные системы и неизолированные.

Изолированная система – такая, у которой через поверхность раздела не может происходить обмен с внешней средой ни энергией, ни веществом, например колба с водой, закрытая пробкой, с температурой воды окружающей среды.

Неизолированные системы могут быть закрытыми и открытыми:

- *закрытые неизолированные* – такие системы, в которых через поверхность раздела может проходить обмен с внешней средой только энергией; веществом система не обменивается;

- *открытые неизолированные* – такие системы, в которых через поверхность раздела происходит обмен с внешней средой и веществом, и энергией.

Состояние системы определяется совокупностью ее химических и физических свойств и описывается с помощью ряда переменных величин – параметров состояния (P – давление, m – масса, T – температура, C – концентрация, E – энергия и т.д.). С помощью параметров состояния можно вывести другие переменные величины, которые называют термодинамическими функциями (U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – энергия Гиббса, F – энергия Гельмгольца).

Это значит, что любая термодинамическая система характеризуется, с одной стороны, параметрами состояния, а с другой – термодинамическими функциями:

← характеризуется		характеризуется →
параметрами состояния: P – давление T – температура V – объем m – масса C – концентрация E – энергия	Термодинамическая система	термодинамическими функциями: U – внутренняя энергия H – энтальпия S – энтропия G – энергия Гиббса F – энергия Гельмгольца

Параметры состояния – независимые термодинамические переменные: P, T, V и т.д.

Термодинамические функции – функции состояния – величины, зависящие от термодинамических параметров состояния и не зависящие от пути перехода системы из одного состояния в другое (U, H, S, G, F).

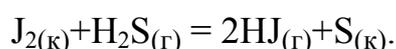
Если система находится при T const, то она является изотермической, при P const – система изобарная, при V const – система изохорная. Если две величины постоянные (T const и P const) – система является изобарно-изотермической.

2.2. Энергетические эффекты химических процессов

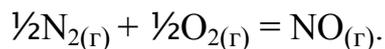
В химических процессах чаще всего происходит выделение или поглощение теплоты.

Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в результате химического превращения, называют *тепловым эффектом* реакции. Химические уравнения, в которых указано количество выделенной или поглощенной теплоты, называют *термохимическими уравнениями*.

В термохимических уравнениях указываются фазовые (агрегатные) состояния как исходных веществ, так и продуктов реакции: г – газообразное, т – твердое, к – кристаллическое, ж – жидкое.



В таких уравнениях допускаются также дробные коэффициенты.



Если реакция протекает с выделением теплоты, то такую реакцию называют *экзотермической*, а с поглощением теплоты – *эндотермической*.

Полная энергия системы состоит из трех видов энергии: кинетической, обусловленной движением системы как целого объекта; потенциальной, обусловленной положением системы в каком-либо поле (гравитационном, магнитном, электрическом), и внутренней.

Химические процессы, как правило, протекают в относительно стандартных условиях, т.е. при отсутствии электрических, магнитных и гравитационных воздействий. В этом случае изменение кинетической и потенциальной энергии системы практически не происходит. Все энергетические эффекты обусловлены только изменением внутренней энергии системы. *Внутренняя энергия системы (U)* включает в себя кинетическую и потенциальную энергию составляющих систему частиц. Это энергия взаимного расположения и движения молекул вещества, атомов, входящих в состав молекулы, электронов, ядер и других частиц.

Измерить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно, но можно измерять изменение внутренней энергии ΔU в конкретном процессе, в частности в ходе химической реакции.

При переходе системы из начального состояния, от исходных веществ, в конечное состояние, к продуктам реакции, изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$.

2.3. Первый закон термодинамики

В основе химической термодинамики лежат два закона, называемых первым и вторым законами термодинамики.

Первый закон термодинамики связан с законом сохранения энергии и устанавливает эквивалентность различных ее форм. Он имеет следующую формулировку: *энергия, сообщенная системе, расходуется на увеличение (изменение) внутренней энергии и на работу, совершаемую системой против внешних сил.*

Математически первый закон термодинамики можно записать так:

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

Здесь Q – энергия (теплота), сообщенная системе; ΔU – изменение внутренней энергии системы; A – работа против внешних сил.

Значение внутренней энергии системы зависит от параметров состояния системы (прежде всего от температуры и давления), а ΔU – от значения этих параметров в начальном и конечном состояниях системы. Следовательно, внутренняя энергия является термодинамической функцией состояния системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_1 – внутренняя энергия системы в начальном состоянии; U_2 – внутренняя энергия системы в конечном состоянии.

В обычных условиях система находится под атмосферным давлением, которое не меняется резко. Его можно считать в данный момент постоянным. В этом случае работа будет совершаться за счет изменения объема, т.е. расширения или сжатия системы в результате химической реакции:

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1).$$

Значения ΔU и A подставим в математическое выражение первого закона термодинамики:

$$Q = \Delta U + A = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Выражение $(U + pV)$ обозначим через H . Получим:

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

Величину H называют энтальпией системы, а ΔH – изменением энтальпии системы в результате химической реакции. Мы пришли к выводу, что энергия (теплота), сообщенная системе, расходуется на изменение энтальпии системы. При $P = \text{const}$

$$Q_p = \Delta H.$$

Энтальпия H , как и внутренняя энергия U , является термодинамической функцией, функцией состояния.

Рассмотрим, в чем заключается физический смысл энтальпии. В выражении

$$H = U + pV$$

U – внутренняя энергия, а произведение pV – внешняя энергия. Следовательно, энтальпия – сумма внутренней и внешней энергии. Физический смысл энтальпии тот же, что и внутренней энергии, т.е. смысл энергии: внутренняя энергия – при постоянном объеме, энтальпия – при постоянном давлении. При $P = \text{const}$ $Q = \Delta H$; при $V = \text{const}$ $Q = \Delta U$.

Это значит, что при постоянном давлении теплота процесса (тепловой эффект) равна изменению энтальпии, а при постоянном объеме теплота процесса равна изменению внутренней энергии. Энтальпия – термодинамическая функция, определяющая энергию, необходимую для приведения данной системы в данное состояние, при этом учитывается изменение внутренней энергии и совершаемая работа.

Первый закон термодинамики объединяет три энергетические величины: внутреннюю энергию, теплоту и работу. Все величины Q , U , H и A имеют размерность энергии. В международной системе единиц (СИ) они выражаются в одних и тех же единицах – джоулях (или килоджоулях).

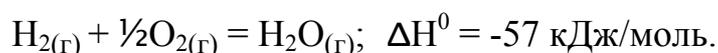
В связи с этим:

Теплота – это результат изменения внутренней энергии, это передача хаотического поступательного, колебательного и вращательного движения от структурных единиц системы к частицам внешней среды путем теплопроводности, излучения или конвекции (или наоборот).

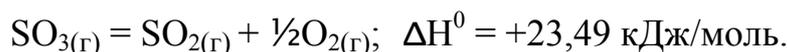
Работа тоже является результатом изменения внутренней энергии системы. Это передача упорядоченного поступательного движения от организованного потока частиц системы к частицам внешней среды с созданием в ней такого же организованного поступательного движения потока частиц, в частности работа расширения или сжатия системы за счет изменения объема в результате химического процесса.

Следовательно, работа является одной из форм передачи энергии от одной системы к другой – от системы, совершающей работу, к системе, над которой работа совершается. При этом энергия системы, которая совершает работу, будет убывать.

В экзотермических процессах система теряет тепловую энергию, поэтому энтальпия этого процесса со знаком минус: $\Delta H_{\text{экзот. реакц}} < 0$. Например:



В эндотермических процессах, наоборот, система приобретает энергию, следовательно, энтальпия идет со знаком плюс (энергия вливается в систему):



Так как значение ΔH зависит от параметров состояния, систему необходимо привести к стандартному состоянию.

За *стандартное состояние* принимают наиболее устойчивое состояние вещества при давлении 1 атм и определенной постоянной температуре. Температура может быть любой, но приняли 298 К.

Изменение энтальпии в стандартном состоянии системы отмечают верхним индексом 0: ΔH^0_{298K} .

Различают изменение энтальпии химического процесса и энтальпии образования вещества.

За *стандартную энтальпию* образования вещества $\Delta H^0_{f(298),CO_2}$ принимают стандартную энтальпию такой реакции, в которой 1 моль этого вещества образуется из простых веществ, каждое из которых находится в термодинамически устойчивом состоянии:



Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной нулю. Например: $\Delta H^0_{f(298),O_2} = 0$; $\Delta H^0_{f(298),H_2} = 0$; $\Delta H^0_{f(298),Cu} = 0$ и т.д.

Стандартные энтальпии образования веществ – величины табличные. По значениям стандартных энтальпий образования веществ можно судить об устойчивости соединений. Чем более отрицательное значение энтальпии образования, тем более стойкое соединение. Например, оксид ZnO устойчивее оксида CdO, так как $\Delta H^0_{f(298),ZnO} = -350,6 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta H^0_{f(298),CdO} = -260 \text{ кДж/моль}$.

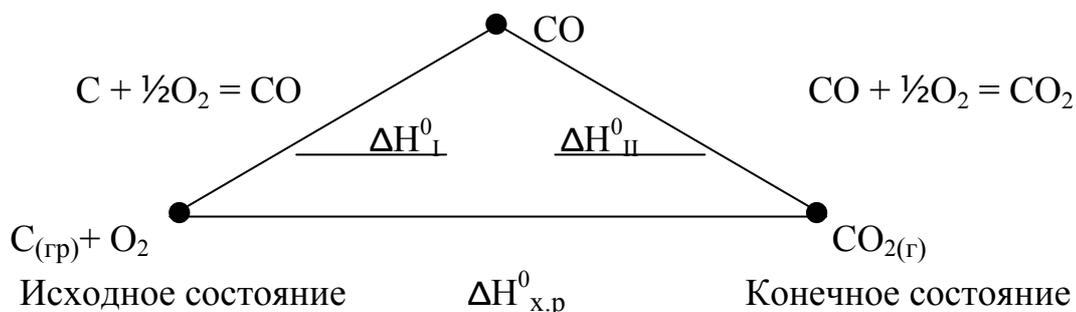
2.4. Законы термохимии. Термохимические расчеты

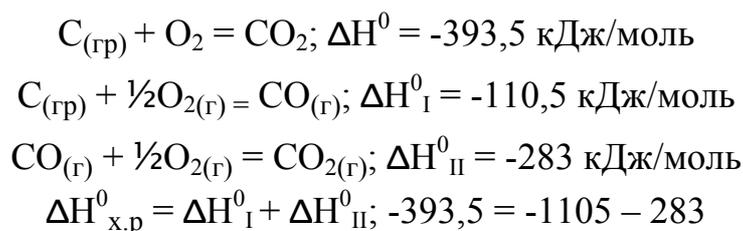
В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса и его следствия.

В 1836 г. русский химик Г.И. Гесс экспериментально установил следующий закон:

Тепловой эффект реакции (энтальпия реакции) при $V \text{ const}$ или $P \text{ const}$ не зависит от пути процесса (от числа промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Наглядно этот закон можно показать на реакции образования CO_2 :





Закон Гесса позволяет рассчитывать энтальпии отдельных стадий, которые экспериментально определить трудно. Так, из рассмотренного примера можно рассчитать энтальпию реакции окисления CO до CO₂:



Из закона Гесса вытекает ряд следствий. Некоторые из этих следствий раньше считались индивидуальными законами.

Рассмотрим два следствия из закона Гесса.

Первое следствие

Энтальпия процесса разложения вещества равна энтальпии образования, но имеет противоположный знак.

Так, энтальпия разложения CO₂ на исходные элементы графит и кислород равна энтальпии образования (-393,5 кДж/моль), но имеет знак плюс, т.е. $\Delta H^0_{\text{разл. CO}_2} = 393,5 \text{ кДж/моль.}$



Второе следствие

Тепловой процесс реакции (энтальпия химического процесса) равен разности между суммой энтальпий образования конечных продуктов и суммой энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \Delta H^0_{f(\text{кон. прод})} - \sum \Delta H^0_{f(\text{исх. в-в})}$$

Пример. Определим энтальпию реакции восстановления оксида меди (II) метаном при 25 °С:



Применим второе следствие из закона Гесса.

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = 4\Delta H^0_{f,Cu} + \Delta H^0_{f,CO_2} + 2\Delta H^0_{f,H_2O} - [4\Delta H^0_{f,CuO} + \Delta H^0_{f,CH_4}]$$

Значения энтальпий образования всех продуктов данной реакции берем из химического справочника.

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = 4 \cdot 0 + (-393,8) + 2(-242) - [4(-162,1) + (-74,9)] = -154,7 \text{ кДж.}$$

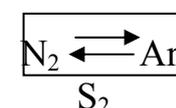
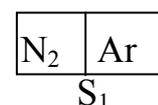
$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = -154,7 \text{ кДж. Реакция экзотермическая.}$$

2.5. Энтропия. Энергия Гиббса. Направленность химических процессов

Любая термодинамическая система обладает не только определенным запасом внутренней энергии, но и характеризуется определенной степенью упорядочения.

Существует специальная термодинамическая функция, которая характеризует меру хаотичности, беспорядка, или меру неупорядочения системы. Эту функцию называют *энтропией* и обозначают буквой S . Энтропия как мера неупорядочения системы является функцией состояния.

Пример. Поместим в сосуд с перегородкой два газа – азот и аргон. Обозначим это состояние системы S_1 . В данном состоянии оба газа имеют определенную степень упорядочения (степень беспорядка). После того как уберем перегородку, газы начнут смешиваться. Это второе состояние системы обозначим S_2 . Степень беспорядка увеличилась. Произошло самопроизвольное увеличение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$.



Согласно второму закону термодинамики *в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает*. Это значит, что любая изолированная система, представленная самой себе, самопроизвольно изменяется в направлении максимальной хаотичности своего состояния. Энтропия является мерой хаотичности движения в системе, мерой молекулярного беспорядка.

Природа вещей такова, что частицам (молекулам, атомам, ионам и т.д.) всегда присуще стремление к беспорядочному движению, в результате которого система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Возрастание степени беспорядка всегда влечет за собой возрастание энтропии (как функции беспорядка):

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{беспорядок в состоянии (II)}}{\text{беспорядок в состоянии (I)}} = Q/T.$$

В конце прошлого века Л. Больцман приписал энтропии статистический смысл:

$$S = K \ln W.$$

Здесь K – константа Больцмана, $K = R/N$ (R – газовая постоянная, N – число Авогадро), W – термодинамическая вероятность системы.

Термодинамическая вероятность системы равна числу микросостояний, которые необходимы для реализации данного макросостояния.

Единица измерения энтропии джоуль на моль-кельвин. Энтропия растет с повышением температуры, при плавлении твердого вещества, при кипении жидкости, при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией и т.д.

В отличие от энтальпии для энтропии возможны экспериментальные определения абсолютных значений. Поэтому стандартные энтропии образования обозначают $S^0_{\text{обр}}$. Значком ΔS^0 обозначают изменение энтропии в результате химического процесса.

Стандартная энтропия образования вещества – это абсолютная энтропия, соответствующая стандартному состоянию вещества при данной (стандартной) температуре 298 К. Обозначают ΔS^0_{298} .

Изменение энтропии в химических реакциях вычисляют как разность между энтропиями конечного и начального состояний системы. Расчет $\Delta S^0_{\text{х.р}}$ производят таким же приемом, как и расчет $\Delta H^0_{\text{х.р}}$, т.е. по следствию из закона Гесса:

$$\Delta S^0_{\text{х.р}} = \sum S^0_{\text{обр. (к.п)}} - \sum S^0_{\text{обр. (исх. в-в)}}$$

Энтальпия и энтропия отражают два противоположно направленных процесса любой системы. Если ΔH отражает в основном взаимодействие атомов в молекуле, стремление простых молекул к объединению в более крупные, т.е. стремление системы к состоянию с минимальным значением энергии, то ΔS отражает совсем противоположную тенденцию, а именно стремление к разрушению агрегатов и к беспорядочному расположению частиц.

Стремление системы к минимальной энергии заставляет частицы взаимодействовать друг с другом и образовывать устойчивые агрегаты с наименьшим объемом, а тепловое движение расталкивает частицы, увеличивая объем системы. В состоянии равновесия обе тенденции становятся равными, фактор энтальпии ΔH и фактор энтропии ΔS компенсируют друг друга.

Поскольку ΔH измеряется в килоджоулях на моль, а ΔS – в джоулях на моль-кельвин, то для количественного сопоставления их необходимо привести к одинаковым единицам. Для этого ΔS умножают на T . Получается равенство

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

Если брать по отдельности, то химический процесс будет самопроизвольно протекать в сторону уменьшения общего запаса энергии системы и в сторону увеличения беспорядка в расположении отдельных частиц.

Это две противоположно направленные тенденции любого химического процесса. Возникает вопрос, как их объединить и получить количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. Критерий, с помощью которого можно определить, как далеко идет процесс, нельзя ли увеличить степень превращения исходных веществ в продукты реакции, как влияют на течение процесса температура, давление и другие факторы, можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении, ввел американский ученый Дж. Гиббс в виде новой термодинамической функции, впоследствии названной энергией Гиббса, которую обозначают буквой G , а для химического процесса – ΔG . Величина ΔG связана с ΔH и ΔS следующим соотношением:

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

а) Если $\Delta G < 0$, то это есть условие возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении.

б) Если $\Delta G > 0$, протекание реакции в прямом направлении невозможно.

в) Если $\Delta G = 0$, наступает равновесие.

Следовательно, свободная энергия Гиббса является критерием протекания химического процесса. Мерой химического сродства является убыль G , т.е. $-\Delta G$. Чем ΔG меньше нуля, тем дальше система от состояния химического равновесия, тем более она реакционноспособна. Величину ΔG называют “свободной энергией” Гиббса. Это часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу в данных условиях. Убыль энергии Гиббса в изотермическом процессе равна максимальной работе A_{\max} за вычетом работы расширения $p\Delta V$, т.е. максимально полезной работе A'_{\max} :

$$-\Delta G = A_{\max} - p\Delta V = A'_{\max}.$$

Если из выражения $G = H - TS$ найти $TS = H - G$, то получим разность $H - G$. Эту разность между внутренней и свободной энергией называют “связанной энергией”. Она равна произведению энтропии на температуру. Связанная энергия – это та часть внутренней энергии, которая ни при каких условиях в работу превращена быть не может. Если из предыдущего выражения получим S :

$$S = (H - G)/T,$$

то можно сделать вывод, что энтропия равна доле связанной энергии $(H - G)$, отнесенной к единице температуры.

О возможной направленности химического процесса можно судить по знакам изменения функций ΔH и ΔS . Влияние знака при ΔH и ΔS на направление протекания химического процесса представлено в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Знак изменения функции			Направление самопроизвольного протекания реакции
ΔH	ΔS	ΔG	
–	+	–	Реакция протекает в прямом направлении при любых температурах. Она необратима
+	–	+	В прямом направлении реакция невозможна ни при какой температуре. Она необратима. Может протекать только в обратном направлении
–	–	\pm	Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при низких температурах
+	+	\pm	Реакция обратима. В прямом направлении реакция возможна при высоких температурах

Если в результате расчета энергии Гиббса получится, что данная конкретная реакция при стандартной температуре (298 К) не идет, необходимо выяснить ее обратимость, т.е. возможность процесса при других температурах.

При условии $+\Delta H$ и $+\Delta S$ реакция в прямом направлении возможна при высоких температурах. Для определения температуры реакции находим сначала температуру равновесия, а мы знаем, что условие равновесия – $\Delta G = 0$. Тогда $\Delta H - T\Delta S = 0$. Отсюда $T_{\text{рав}} = \Delta H / \Delta S$.

Температура, при которой возможна реакция, чуть больше температуры равновесия: $T_{\text{реакц}} > T_{\text{рав}}$.

Подобно стандартной энтальпии образования вещества $\Delta H^0_{\text{обр}}$ в таблицах имеются значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при стандартной температуре $\Delta G^0_{\text{обр}, 298}$. Эту величину можно рассчитать по известному уравнению

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T_0 \Delta S^0_{298}.$$

Причем ΔG^0_{298} образования простых веществ, аналогично ΔH^0_{298} образования простых веществ, равны нулю.

Зная стандартные энергии Гиббса образования отдельных веществ, можно по известному правилу (второе следствие из закона Гесса) рассчитывать энергии Гиббса конкретной реакции:

$$\Delta G^0_{\text{х.р}} = \sum \Delta G^0_{\text{обр. (кон. прод)}} - \sum \Delta G^0_{\text{обр. (исх. в-в)}}.$$

Значения стандартных термодинамических функций образования веществ несут определенную информацию об этих соединениях. По величине стандартной энтальпии образования вещества $\Delta H^0_{\text{обр}}$, ее знаке можно судить о прочности соединения. Так как $\Delta H^0_{\text{обр}}$ характеризует энергию, которая выделяется (поглощается) в результате образования вещества из элементов, то соответственно для разрушения вещества на составные части (атомы) требуется такое же количество энергии, но взятой с противоположным знаком (первое следствие из закона Гесса). Большинство нейтральных (молекулярных) соединений имеют знак минус у энтальпий образования. Это значит, что они являются экзотермическими, обладающими меньшим запасом энергии, чем элементарные вещества, из которых они получены. И чем более отрицательная величина, тем больше требуется энергии для разрушения молекулы на элементарные атомы. Эндотермическими являются некоторые группы соединений: гидриды, оксиды, нитриды, карбиды, металлы в газообразном состоянии, газообразные атомы неметаллов и небольшое число ионов в растворах. Для них $\Delta H^0_{\text{обр}}$ имеет положительное значение. Это значит, что такие соединения, атомы, ионы получены с затратой энергии. Следовательно, такие состояния вещества являются неустойчивыми. Стандартная энтропия образования вещества $S^0_{\text{обр}}$ всегда положительная величина, и чем больше ее численное значение, тем менее упорядочено вещество. По величине стандартной энтропии образования мы можем судить об агрегатном состоянии того или иного соединения, о наиболее устойчивой модификации одного и того же вещества, о разветвлении структуры молекулы и ряде других структурных особенностей химических соединений.

Остановимся на структурной энергии Гиббса образования вещества $\Delta G^0_{\text{обр}}$. Мы знаем, что ΔG является мерой протекания химического процесса. Стандартная энергия Гиббса образования вещества является тоже энергией процесса, но процесса образования моля вещества из отдельных элементарных атомов, находящихся в наиболее устойчивом состоянии. В связи с этим очевидно, что чем отрицательнее значение $\Delta G^0_{\text{обр}}$, тем устойчивее соединение, и, наоборот, чем более положительное значение $\Delta G^0_{\text{обр}}$, тем менее устойчивое вещество.

Примеры.

1. Химическая инертность ряда соединений обусловлена большим отрицательным значением $\Delta G^0_{\text{обр}}$. Например, $\Delta G^0_{\text{обр.SiF}_4} = -1572,5$ кДж/моль и $\Delta G^0_{\text{обр.SF}_6} = -1103,6$ кДж/моль – достаточно инертные вещества.

2. Большая прочность комплексных соединений по сравнению с простыми тоже обусловлена значительным отрицательным значением энергии Гиббса их образования: $\Delta G^0_{\text{обр.}[\text{SiF}_6]^{2-}} = -2134$ кДж/моль; $\Delta G^0_{\text{обр.}[\text{BF}_4]^-} = -1483$ кДж/моль.

3. Для соединения Cl_3N значение $\Delta G^0_{\text{обр}}$ – величина положительная: $\Delta G^0_{\text{обр.Cl}_3\text{N}} = 293$ кДж/моль. Это вещество неустойчиво, оно взрывоопасно.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение понятий “термодинамическая система”, “фаза”, “гомогенная система”, “гетерогенная система”.
2. Что такое термохимия? Какие уравнения называются термохимическими уравнениями?
3. Чем отличаются термодинамические функции от параметров состояния?
4. Какие известны термодинамические функции?
5. Дать определение внутренней энергии.
6. Каков физический смысл энтальпии?
7. Дать формулировку первого закона термодинамики.
8. Написать математическое выражение первого закона термодинамики.
9. В каких единицах измеряются энтальпия, теплота, работа?
10. Какое состояние термодинамической системы принято считать стандартным состоянием?
11. Дать формулировку закона Гесса и его следствий.
12. Что такое атомарная энтальпия?
13. Какое определение можно дать понятию “энтропия”?
14. Что такое энергия Гиббса?
15. При помощи какого критерия и как можно судить о направленности химического процесса?
16. Как влияют знаки изменения функций ΔH^0 и ΔS^0 на направленность химических реакций?
17. Как характеризуют величина и знак $\Delta G^0_{\text{обр}}$ устойчивость данного вещества?

Глава 3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Сущность кинетики химических процессов

Химическая кинетика изучает как скорость, так и механизм химических реакций.

Под химической реакцией обычно понимают процессы превращения одних веществ в другие. В их основе лежат акты перемещения атомов от одних молекулярных структур к другим и изменение электронных состояний взаимодействующих частиц. Такие процессы возможны только при столкновении атомов или молекул взаимодействующих веществ. В этом смысле химической реакцией можно считать любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются связи между атомами. При химической реакции происходит деление как энергии, так и молекул при сохранении общего числа атомов (соблюдение закона сохранения атомов).

В предыдущей главе рассмотрели законы химической термодинамики, выяснили, что изменение свободной энергии Гиббса определяет принципиальную возможность проведения химической реакции ($\Delta G < 0$) и ΔG является “движущей силой” химического процесса. Однако эту величину нужно считать лишь необходимым условием, но не достаточным для реального протекания процесса. В реальных условиях появляется ряд факторов, вызывающих своеобразное “сопротивление” протеканию химической реакции.

Так, принципиально возможные химические процессы не всегда осуществляются в действительности. Примером могут служить металлы (алюминий, цинк, хром и др.), которые должны бы полностью окисляться кислородом воздуха, т.к. ΔG этих процессов меньше нуля, однако изготовленные из них детали и конструкции длительное время эксплуатируются в атмосфере воздуха. Аналогично можно сказать об углеводородах, которые, казалось бы, самопроизвольно должны гореть на воздухе, но вопреки всем расчетам они могут без изменения длительно пребывать в воздушной среде. Это объясняется тем, что процессы их окисления протекают очень медленно. В законах термодинамики фактор времени отсутствует. В реальных условиях химические превращения протекают во времени.

Многие химические реакции являются сложными, многостадийными процессами. Отдельные стадии реакции могут идти с большим трудом и этим обуславливать медленное протекание всего процесса. Образование

отдельных промежуточных соединений может приводить к повышению энергии Гиббса, эти стадии и являются своеобразным “барьером” на пути превращения исходных реагентов в продукты реакции.

При изучении химических реакций важно знать не только, почему протекает та или иная реакция, но и механизм, по которому происходит превращение, и глубину этого превращения.

Под механизмом реакции обычно понимают сам процесс превращения, т.е. через какую стадию или ряд стадий должны пройти исходные вещества, чтобы превратиться в конечные продукты. Причем каждая стадия для своего успешного завершения требует, чтобы произошли все предыдущие стадии.

Глубина превращения (степень превращения) характеризует, насколько полно исходные вещества превращаются в продукты реакции. Из опытных данных ученые сделали вывод, что для протекания химической реакции необходимы столкновения молекул. Числом столкновений в секунду можно характеризовать скорость реакции. В газах и жидкостях столкновения происходят во всем объеме реакционной смеси, а в гетерогенных системах – на границе раздела фаз. Отсюда следует, что скорость химической реакции равна числу актов взаимодействия за единицу времени, в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

При каждом элементарном акте взаимодействия число молекул исходных веществ уменьшается, а число молекул продуктов реакции увеличивается. Это значит, что в результате химической реакции изменяются концентрации (или массы) как реагентов, так и образующихся веществ. На рис. 3.1 кривой *a* показано уменьшение концентрации исходного вещества, а кривой *б* – увеличение концентрации продукта реакции с течением времени τ .

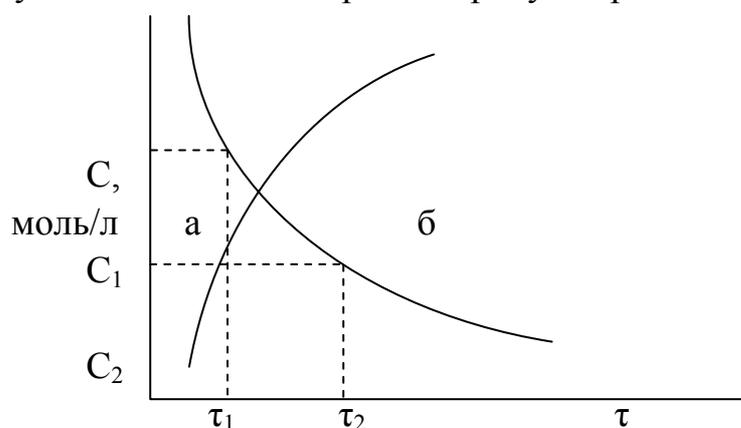


Рис. 3.1. Изменение концентрации с течением времени

Скорость реакции количественно можно характеризовать изменением концентрации любого участвующего в реакции вещества за единицу времени. В этом случае концентрацию, как правило, выражают в молях на литр, время – в секундах. Различают среднюю скорость реакции $V_{\text{ср}}$ и мгновенную V_{τ} .

Средняя скорость $V_{\text{ср}}$ показывает изменение концентрации вещества (см. рис 3.1) за определенный интервал времени (от τ_1 до τ_2). Она выражается следующим отношением:

$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Здесь знак “–” относится к концентрациям исходных веществ, он указывает на то, что концентрация исходных веществ убывает; а знак “+” относится к концентрациям продуктов реакции, они в результате реакции возрастают.

Мгновенная скорость V_{τ} – это скорость реакции в данный момент времени τ , ее можно назвать истинной скоростью. Для того чтобы определить мгновенную скорость в данный момент времени, необходимо определить изменение концентрации за бесконечно малый промежуток времени:

$$V_{\tau} = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{dC}{d\tau} (-\Delta C / \Delta \tau).$$

Мгновенная скорость математически определяется производной от концентрации по времени. Она равна тангенсу угла наклона касательной (угла α) к кривой, показывающей форму изменения концентраций от времени (рис. 3.2) с течением времени. Величина угла наклона касательной будет убывать, следовательно, скорость реакции будет уменьшаться. Она равна тангенсу угла наклона (α) касательной к кривой зависимости концентрации от времени в соответствующий момент времени (рис. 3.2, точка k):

$$V_{\tau} = dc/d\tau = \text{tg}\alpha.$$

Для реакции $A+B = D$: $V_A = -dC_A/d\tau$; $V_B = -dC_B/d\tau$; $V_D = +dC_D/d\tau$.

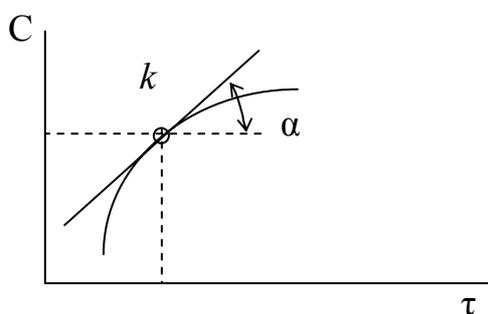


Рис. 3.2. Определение мгновенной скорости

Если для определения скорости реакции брать: за количество изменяющегося вещества – количество молей, за единицу времени – секунды, а за единицу реакционного пространства – литр (для гомогенных систем) и за единицу площади межфазового пространства – квадратный метр (для гетерогенных систем), то

$$V_{\text{гомоген}} = [\text{колич. вещества}]/[\text{время}] [\text{объем}] = \text{моль/с}\cdot\text{л};$$

$$V_{\text{гетероген}} = [\text{колич. вещества}]/[\text{время}] [\text{площадь}] = \text{моль/с}\cdot\text{м}^2.$$

Однако скорость реакции можно определить по любому компоненту. Выбор вещества обуславливается легкостью, удобством и точностью определения количества вещества в реакционной системе (например: объем выделенного газа, масса образующегося осадка, изменение кислотности раствора и др.). На величину скорости химической реакции влияет множество факторов, прежде всего природа реагирующих веществ, их концентрация, давление (если в реакции участвуют газы), катализаторы (ингибиторы), поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций), степень диффузии.

3.2. Факторы, влияющие на скорость гомогенных реакций

3.2.1. Химическая природа реагирующих веществ

Для того чтобы произошел химический процесс взаимодействия, частицам необходимо столкнуться. Столкнувшись, молекулы реагентов должны произвести рекомбинацию своих составных частей – атомов. Это значит, что в процессе столкновения должны разорваться химические связи в исходных молекулах и образоваться новые химические связи в молекулах продуктов реакции. Степень трудности разрушения химических связей в исходных реагентах зависит от энергии связи, а величина энергии связи является одним из основных качеств, характеризующих химическую природу вещества. Так, скорость реакций $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ и $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ будет разной, т.к. при всех одинаковых условиях энергия связи в молекуле фтора значительно меньше, чем в молекуле хлора. Следовательно, фтор будет легче распадаться на атомы и взаимодействовать с водородом. В понятие “природы реагирующих веществ” входит совокупность факторов, определяющих структуру и реакционную способность частиц. Ею определяется специфика взаимодействия. Так, реакции с участием полярных молекул протекают быстрее, чем процессы между неполярными молекулами. Известно также, что при взаимодействии молекул большое влияние на скорость оказывает расположение функциональных групп.

Превращение веществ происходит за счет перераспределения электронных плотностей между составляющими их атомами, что приводит к разрушению старых и образованию новых химических связей.

3.2.2. Концентрации взаимодействующих веществ

Как уже отмечалось, взаимодействие между молекулами реагентов может происходить только при их контактах. Чем чаще происходят столкновения молекул, тем быстрее протекает реакция. Так как число столкновений зависит от концентрации, то с увеличением концентрации увеличивается и скорость реакции.

Форма зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется законом действующих масс. Впервые закон действующих масс был сформулирован в прошлом веке (1864 – 1867 гг.) норвежскими химиками К. Гульдбергом и П. Вааге. Сейчас известно, что этот закон справедлив только для элементарных реакций.

По сложности процесса взаимодействия реакции делятся на простые (элементарные) и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию по стехиометрическому уравнению. Сложными являются реакции, протекающие через ряд последовательных стадий, параллельных направлений, цепные, сопряженные, таких реакций большинство.

Закон действующих масс, справедливый для элементарных (простых) реакций, имеет следующую формулировку:

Скорость элементарной химической реакции при данной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции, записанной в общем виде $aA + bB = dD$, скорость, согласно закону действующих масс, будет выражена следующим кинетическим уравнением:

$$V = K [A]^a [B]^b.$$

Кинетическое уравнение – это форма зависимости скорости реакций от концентраций реагентов. В этом уравнении $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ; K – константа скорости данной реакции. Физический смысл константы скорости заключается в следующем: K равна скорости V , если концентрации реагирующих веществ равны единице ($[A]^a = 1$ моль/л, $[B]^b = 1$ моль/л или $[A]^a [B]^b = 1$ моль/л). По-другому, константа скорости K – это удельная скорость реакции. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

В зависимости от числа молекул (частиц), участвующих в элементарном химическом акте, различают *молекулярность реакции*. Встречаются моно-, би- и тримолекулярные реакции. В их элементарном акте участвуют соответственно одна, две и три молекулы. Например:

а) $N_2O_5 = NO_2 + NO + O_2$ – мономолекулярная реакция;

б) $2NO_2 = N_2O_4$ – бимолекулярная реакция;

в) $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ – тримолекулярная реакция.

Кинетические уравнения этих реакций имеют вид:

а) $V = K[N_2O_5]$;

б) $V = K[NO_2]^2$;

в) $V = K[NO]^2 [Cl_2]$.

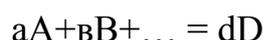
Элементарный акт взаимодействия более трех молекул (частиц) практически не известен. Поэтому четыре и более молекулярные реакции не встречаются.

Кроме молекулярности реакции в химической кинетике оперируют также понятием “порядок реакции”.

Порядок реакции – это сумма показателей степеней при концентрациях веществ в кинетическом уравнении закона действующих масс.

Для реакций, приведенных выше, порядок реакции равен соответственно единице (реакция а), двум (реакция б) и трем (реакция в). Для сложных реакций порядок реакции, как правило, не равен сумме показателей степени.

Для реакции



сумма показателей степени будет

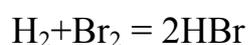
$$a + b + \dots = n.$$

Порядок реакции в этом случае, а в кинетическом уравнении показатели степеней у концентраций реагентов не равны а, в и т.д. В этом случае кинетическое уравнение нужно записать так:

$$V = K[A]^\alpha [B]^\beta, \quad \text{где } \alpha \neq a, \beta \neq b.$$

Порядок сложных реакций (в частности реакций, идущих через промежуточные стадии) определяется экспериментальным путем. Он может быть и дробной величиной. Дробными могут быть и показатели степеней α , β и т.д.

Например, для реакции



в начальный период взаимодействия кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$V = K[H_2][Br_2]^{0,5}.$$

Порядок реакции $n = 1 + 0,5 = 1,5$.

Размерность константы скорости K зависит от суммы показателей степени при концентрациях веществ, т.е. от порядка реакции.

В реакциях 1-го порядка $V = K[A]$ размерность K будет c^{-1} .

В реакциях 2-го порядка $V = K[A]^2$ размерность K равна $л/моль \cdot c$.

В реакциях 3-го порядка $V = K[A]^3$ константа K имеет размерность $л^2/моль^2 \cdot c$.

В реакциях n -го порядка константа K будет имеет размерность $л^{(n-1)}/моль^{(n-1)} \cdot c$.

Скорость сложных химических процессов, протекающих через ряд промежуточных реакций, обычно определяют по той промежуточной реакции, которая идет наиболее медленно.

3.2.3. Влияние температуры

Скорость реакции сильно зависит от температуры. Можно привести такой пример: реакция между водородом и кислородом (т.е. реакция окисления водорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$) при обычных условиях практически неосуществима. При температуре $318^\circ C$ она произойдет за 230 лет, но при температуре $700^\circ C$ происходит взрыв, т.к. скорость реакции очень высока, реакция осуществится за $0,007$ с.

Обобщая экспериментальные данные, голландский ученый Я. Вант-Гофф в 1879 г. установил следующее правило: *повышение температуры на каждые $10^\circ C$ увеличивает скорость гомогенных реакций в 2–4 раза.*

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на $10^\circ C$, названо температурным коэффициентом скорости. Температурный коэффициент скорости (коэффициент Вант-Гоффа) обозначают буквой γ .

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} \text{ - уравнение Вант-Гоффа,}$$

где V_{t_2} и V_{t_1} – скорости реакции соответственно при температурах t_2 и t_1 ($t_2 > t_1$); γ – температурный коэффициент.

$$\gamma = K(t+10)/K_t = V(t+10)/V_t = 2 - 4$$

$$K_{t_1} / K_{t_2} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Для того чтобы исходные вещества (реагенты) достигли переходного состояния (превратились в активированный комплекс), система должна получить определенное количество энергии, называемое энергией активизации.

Энергия активизации, входящая в уравнение Аррениуса, представляет собой разность между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса.

Энергия активизации – своя величина для каждого процесса. Это значит, что она является характеристической величиной конкретной реакции. Можно сказать, что она определяет влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции. Если сравнивать энергию активизации и энергию диссоциации веществ, то энергия активизации по величине меньше, чем энергия диссоциации наименее прочной связи в молекулах реагирующих веществ. На следующей энергетической схеме для экзотермической реакции $A+B = AB$ (рис. 3.3) дано соотношение между величинами различных энергий.

Активация молекул может быть осуществлена при нагревании или растворении вещества, при выделении энергии в ходе самой реакции, при поглощении ими квантов светового, радиоактивного, рентгеновского или другого излучения, под действием ультразвука, электрического разряда и даже при ударе о стенку сосуда.

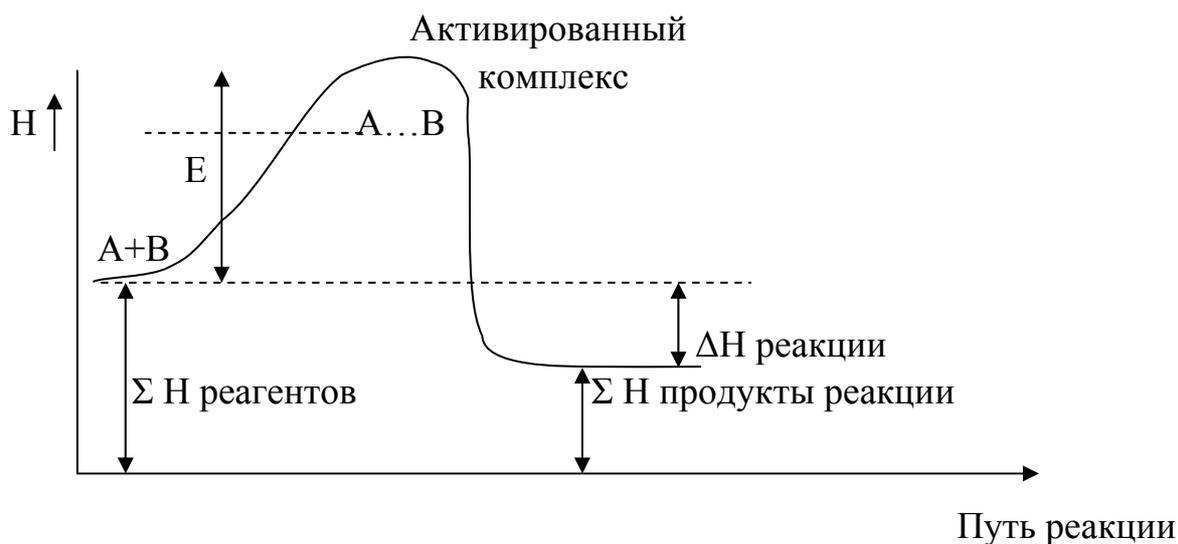


Рис. 3.3. Энергетическая схема хода реакции $A+B = AB$

По теории Аррениуса зависимость $\ln K$ от $1/T$ имеет линейный характер (рис. 3.4).

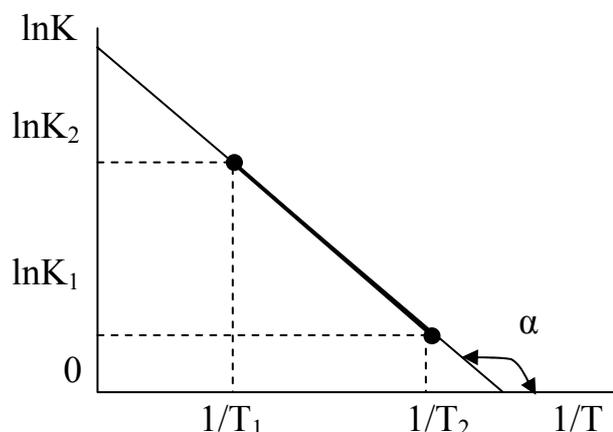


Рис.3.4. Зависимость $\ln K$ от $1/T$

Исходя из графической зависимости $\ln K$ от $1/T$ можно рассчитать энергию активации. Ее можно определять из анализа экспериментальных данных по зависимости скорости реакции от температуры.

По закону действующих масс скорость реакции $A+B = AB$ выражается следующим кинетическим уравнением:

$$V = K[A][B].$$

Значение K определяем из соотношения Аррениуса

$$K = A \cdot e^{-E/RT}$$

и подставляем в кинетическое уравнение реакции:

$$V = A \cdot e^{-E/RT} [A][B].$$

Произведем замену величины $A[A][B]$ на Z и получаем значение:

$$V = Z \cdot e^{-E/RT}.$$

Прологарифмировав это выражение, будем иметь уравнение:

$$\begin{aligned} \lg V &= \lg Z - (E/RT) \lg e = \lg Z - (0,434E/R) 1/T \\ \lg V &= -(0,434E/R) 1/T, \end{aligned}$$

которое является уравнением прямой в координатах $\lg V$ и $1/T$, как это представлено на рис. 3.5.

Из графика (рис.3.5) определяют тангенс угла β :

$$\operatorname{tg} \beta = \lg V / (1/T) = ((-0,434E/R) \cdot (1/T)) / (1/T) = -0,434E/R.$$

Последнее выражение позволяет определить энергию активации E :

$$E = -\text{tg}\beta R/0,434.$$

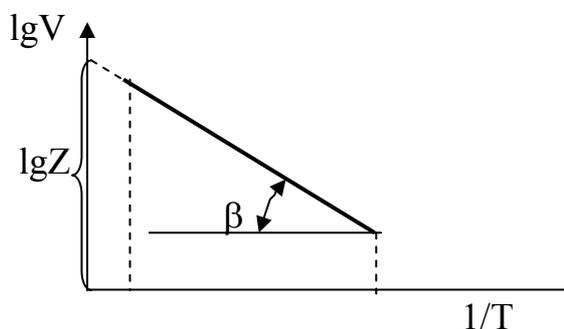


Рис.3.5. Зависимость логарифма V от T

3.2.4. Влияние давления

В случае взаимодействия газообразных реагентов на скорость реакции влияет также давление. Повышение давления равноценно увеличению концентрации газов. Сжатие системы в два раза соответственно приводит к увеличению концентрации каждого из газов тоже в два раза. Мы уже знаем, что зависимость скорости простых реакций от концентраций определяется законом действующих масс. Следовательно, по этому закону можно в принципе оценивать, во сколько раз изменится скорость реакции при изменении величины давления в данной системе.

3.3. Катализаторы. Гомогенный катализ

Скорость реакции часто зависит от присутствия в системе “постороннего” вещества, с которым реагенты способны образовывать промежуточные соединения (активированный комплекс) и этим ускорять реакцию. Такие “посторонние” вещества называют катализаторами.

Катализатором называют такое вещество, которое своим присутствием и участием в реакции изменяет скорость, но в конечном итоге выделяется в первоначальном (качественном и количественном) виде. Увеличение скорости реакции при помощи катализатора называют *катализом*. Если катализатор находится в таком же агрегатном состоянии, что и реагенты, и между взаимодействующими веществами и катализатором нет поверхности раздела, то такой катализ называют гомогенным.

Сущность и механизм гомогенного катализа

Исходные вещества (реагенты), превращаясь в продукты реакции, должны преодолеть энергетический барьер, равный энергии активации E_a (рис. 3.6).

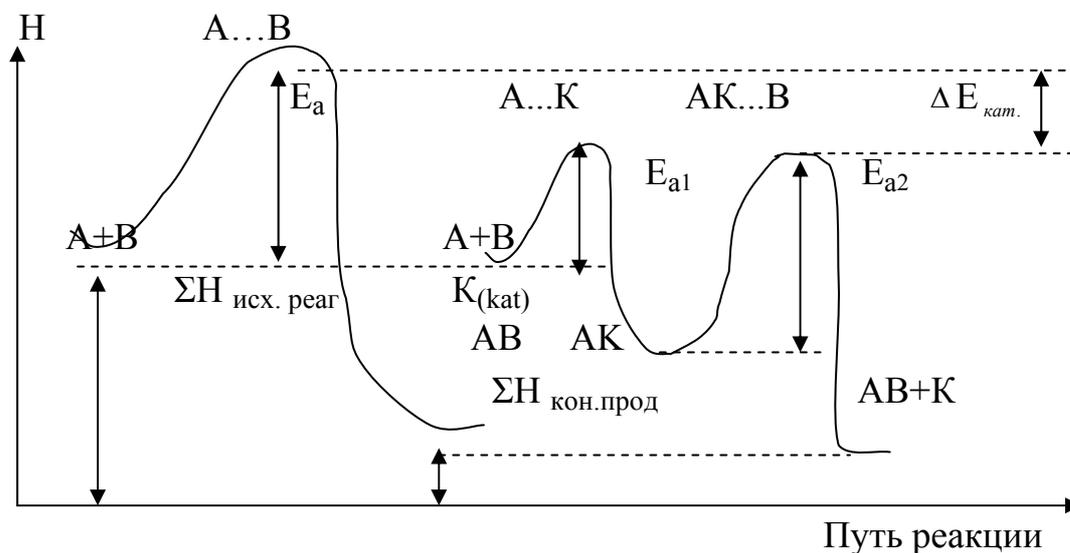


Рис. 3.6. Энергетическая диаграмма: а – реакции $A+B = AB$ без катализатора;

б – каталитической реакции $A+B+K = AB+K$:

E_a – энергия активации реакции без катализатора; E_{a1} и E_{a2} – энергии активации каталитической реакции; АК – соединение вещества катализатора с одним из реагентов; $A...K$, $AK...B$ – активированные комплексы каталитической реакции; $A...B$ – активированный комплекс обычной (некатализируемой) реакции; $\Delta E_{кат}$ – снижение энергии активации под действием катализатора

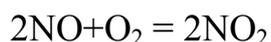
Сущность гомогенного катализа заключается в том, что катализаторы уменьшают величину энергетического барьера. Это происходит по следующему механизму: катализатор взаимодействует с одним из реагентов, образуя промежуточный комплекс. Затем этот промежуточный (активированный) комплекс взаимодействует со вторым реагентом, образуя конечные продукты и высвобождая катализатор в неизменном первоначальном виде.

За счет образования промежуточного комплекса реагент – катализатор энергетический барьер уменьшается на величину $\Delta E_{кат}$. Примером гомо-

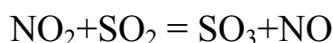
генного катализа может служить реакция окисления SO_2 в SO_3 в нитрозном способе получения серной кислоты.



Без катализатора реакция идет медленно и процесс неэффективный. Катализатор, оксид азота (II), первоначально взаимодействует с кислородом, образуя активированный комплекс NO_2 .



Затем это промежуточное соединение легко взаимодействует с оксидом серы (IV), окисляя его до SO_3 и выделяя в первоначальном виде катализатор.



Применение катализатора NO сопровождается уменьшением энергетического барьера на величину $\Delta E_{\text{кат}}$ и значительно ускоряет реакцию.

3.4. Особенности кинетики гетерогенных реакций

Гетерогенные реакции – это реакции между химическими реагентами, находящимися в различных агрегатных состояниях. Таких процессов очень много. К ним относятся: горение топлив, взаимодействие металлов с кислотами, получение азотной кислоты абсорбцией оксидов азота водой, выщелачивание кислотами руд, обработка нефтепродуктов серной кислотой и др.

Особенностью гетерогенных процессов является то, что взаимодействие между реагентами происходит на границе раздела фаз. На скорость таких реакций влияют как химические, так и физические факторы. К последним относятся величина поверхности раздела фаз и быстрота переноса вещества из объема к границе раздела и от нее в объем. Для увеличения поверхности раздела фаз необходимо твердое вещество измельчать и распылять один из двух несмешивающихся жидких реагентов. Следовательно, на скорость гетерогенных реакций влияет степень дисперсности реагента. Так как твердое вещество в результате взаимодействия изменяет только свою массу (концентрация его всегда постоянна), то в кинетическое уравнение закона действующих масс твердое вещество не включается.

Как уже было сказано, химическая реакция в гетерогенных системах протекает на поверхности раздела фаз. Для того чтобы непрерывно протекала реакция, необходимы постоянная доставка реагента к поверхности

раздела фаз и унос с нее уже образовавшегося вещества. Как видим, процесс делится на три последовательные стадии: диффузию реагента в зону взаимодействия, химическую реакцию, удаление продукта реакции.

В соответствии с теорией диффузии диффузионный поток тем интенсивнее, чем больше разность между концентрацией реагента в данной точке объема (C_0) и в зоне реакции (C_p), больше коэффициент диффузии D и меньше толщина слоя (δ), через который происходит массопередача. В случае стационарного режима (т.е. режима, при котором за рассматриваемый промежуток времени на реакцию расходуется все вещество, доставленное к поверхности раздела фаз) скорость реакции может быть рассчитана по следующему уравнению, связывающему скорость процесса с химическим (K) и диффузионным ($D/\delta = \beta$) факторами.

$$V = (K \cdot \beta / K + \beta) \cdot C_0.$$

Могут быть два случая:

1. Медленно протекает сама химическая реакция (K мало, “химическое сопротивление” K^{-1} значительное). Процесс протекает в так называемой кинетической области. Для увеличения скорости необходимо применять такие же способы воздействия на реакцию, как в гомогенных системах.
2. Медленным является сам процесс переноса вещества (велико “диффузионное сопротивление” β^{-1}). В этом случае для увеличения скорости применяют перемешивание.

Гетерогенный катализ. Если взаимодействующие вещества и катализатор находятся в разных фазовых (агрегатных) состояниях, катализ – гетерогенный. В гетерогенных каталитических реакциях катализатором является твердое вещество. Например, платиновый катализатор используется при окислении аммиака, катализаторы на основе меди и золота – при синтезе высокомолекулярных соединений (пластмасс и смолы), цинка и хрома – в производстве метанола, ванадий – при получении серной кислоты и т.д.

Первая стадия – диффузия реагентов к катализатору.

Вторая стадия – адсорбция реагентов на поверхности катализатора (на этой стадии происходят изменения в электронном строении реагентов и снижается энергетический барьер).

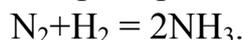
Третья стадия – реакция на поверхности катализатора.

Четвертая стадия – десорбция продуктов реакции.

Пятая стадия – диффузия продуктов в объем.

Ускорение процесса при гетерогенном катализе, как и в гомогенном, объясняется образованием активированного комплекса. Для увеличения поверхности катализатора его стараются делать губчатым. На выступающих точках (вершинах) катализатора, называемых активными центрами, не только адсорбируются молекулы реагентов, но и претерпевают изменения, в результате которых облегчается образование конечных продуктов.

Рассмотрим этот процесс на примере синтеза аммиака:



После адсорбции азота и водорода на поверхности твердого катализатора происходит разрыв связей между атомами азота в молекуле азота $\text{N} \equiv \text{N}$ и между атомами водорода в молекуле водорода $\text{H}-\text{H}$. На эту операцию затрачивается энергия. Однако каждая разорвавшаяся связь в молекуле азота, как и в молекуле водорода, насыщается за счет образования связи с катализатором. Образуется промежуточный комплекс $\text{Kat}-\text{N}$ и $\text{Kat}-\text{H}$. Происходит выделение энергии, этим частично компенсируется затрата энергии на разрыв связей в молекулах реагентов. На последующем этапе происходит разрыв связей в промежуточных комплексах $\text{Kat}-\text{N}$ и $\text{Kat}-\text{H}$ и образование молекул продуктов реакции NH_3 . При этом выделяется значительная энергия, и катализатор высвобождается для дальнейших актов взаимодействия.

Иногда для усиления эффективности катализатора применяют дополнительные вещества, называемые промоторами. Промоторы сами не являются катализаторами, но повышают активность катализаторов. Например, применяемый в производстве серной кислоты катализатор V_2O_5 повышает свою активность в присутствии оксида бария или алюминия.

За счет уменьшения энергии активации путем применения катализаторов скорость реакции возрастает во много раз. В табл. 3.1 приведены значения энергий активации некоторых процессов без катализатора и с катализатором.

Таблица 3.1

Реакция	Энергия активации E_a , кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	180	40	Платина
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	200	60	То же
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	250	60	>>
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	326	167	Железо
$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	750	55	Йод

Используя уравнение

$$K = A e^{-E_0/RT},$$

можно оценить, во сколько раз увеличится скорость реакции при каталитическом уменьшении энергии активации. Например, если энергию активации снизить с 251 до 167 кДж/моль, то скорость реакции возрастает в e^{20} раз.

Другие факторы, влияющие на скорость:

а) *Растворитель*. Влияние растворителя обусловлено многими факторами: Ван-дер-Ваальсовым и дисперсионным взаимодействиями, электростатическим взаимодействием между ионами и диполями, сольватацией и др.

б) *Электрический разряд*. В этом случае скорость реакции пропорциональна мощности электрического разряда.

в) *Радиационное воздействие* – в результате прохождения ионизирующего излучения через вещество.

г) *Фотохимическое воздействие* – под действием света.

Если постороннее вещество замедляет реакцию, то такой отрицательный катализатор называется *ингибитором*. Например, реакция разложения H_2O_2 замедляется глицерином. Следовательно, глицерин является ингибитором H_2O_2 .

3.5. Цепные реакции

Одной из разновидностей класса сложных реакций являются цепные реакции. Если для других типов реакций скорость с течением времени уменьшается, так как уменьшается концентрация реагентов, то у цепных реакций, наоборот, скорость со временем увеличивается.

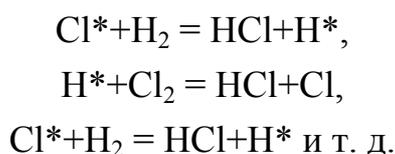
Цепной реакцией называют химическое взаимодействие реагентов, в котором первоначально появившаяся активная частица (возбужденный атом или радикал) приводит не к одному, а к множеству превращений и передает свою энергию возбуждения вновь образовавшимся частицам.

Появление первоначальной активной частицы (возбужденного атома или радикала) может произойти в результате любого энергетического импульса (кванта света, электрического разряда, электронного удара, местного повышения температуры). Каждая активная частица вызывает целую цепь последующих превращений и резко увеличивает скорость химического взаимодействия. Так, смесь водорода с хлором при комнатной температуре на рассеянном свете практически не взаимодействует. Но как только на такую смесь подействовать прямым солнечным светом, то она начинает активно реагировать и может произойти даже взрыв.

Существуют два типа цепных реакций, реакций с неразветвляющимися и с разветвляющимися цепями. Примером первого типа цепных реакций может служить процесс синтеза хлорида водорода из молекулярного водорода и молекулярного хлора. При освещении смеси газообразных хлора и водорода под действием кванта света молекула хлора распадается на две активные частицы. Происходит зарождение цепи:

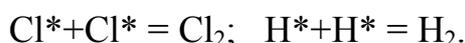


Далее активный хлор Cl^* приводит в действие механизм развития цепи:



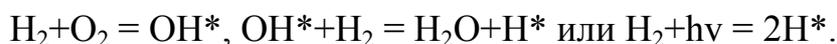
Каждая молекула активного хлора (частица Cl^*) может привести к образованию до 10^4 молекул хлорида водорода. Реакция между хлором и водородом представляет собой длинную цепь последовательно протекающих элементарных процессов.

Обрыв цепи возможен при столкновении двух одинаковых частиц:

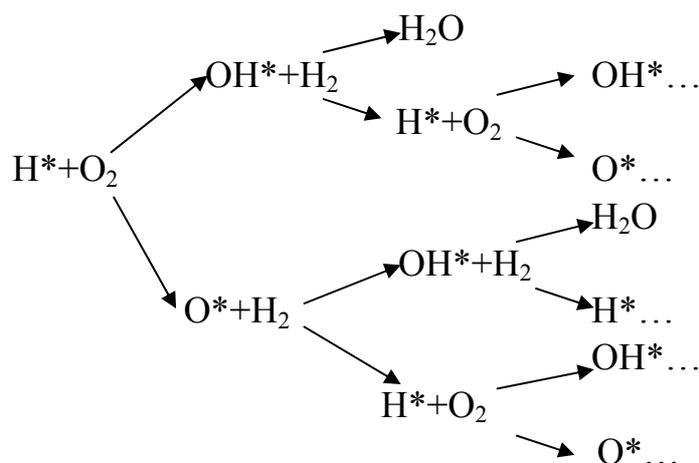


Однако вероятность такого процесса мала, так как образование молекул из атомов сопровождается выделением энергии, которая вновь приводит к разрыву образующихся связей. И процесс взаимодействия между водородом и хлором идет до конца. Чтобы осуществить обрыв цепи, необходимо осуществить отвод энергии. Это возможно с помощью твердого тела: частицы примеси, стенки сосуда и др.

Реакции с разветвляющимися цепями отличаются от реакций с неразветвляющимися цепями тем, что возникновение одного сводного радикала может привести к образованию сразу нескольких активных частиц и процесс начинает развиваться лавинообразно. Примером реакции с разветвляющейся цепью может служить окисление водорода кислородом. Начало цепи даст при определенных условиях реакция



Далее идет развитие и разветвление цепи.



Такой механизм очень типичен для реакций, идущих со взрывом. Увеличение активных центров определяется “коэффициентом размножения”. Если этот коэффициент больше единицы (1,1–1,2), то скорость реакции непрерывно нарастает и процесс переходит в фазу взрыва.

Механизм цепных реакций очень сложный. На развитие реакции влияет скорость зарождения активных частиц, скорость разветвления цепи, скорость ее обрыва, а также ряд внешних факторов: давление, температура, скорость отвода тепла.

Разработка теории цепных реакций начата М. Боденштейном (1913 г.). Однако математическая теория и физические основы течения цепных реакций заложены и развиты в работах Н.Н. Семенова, Н.М. Эмануэля, С.Н. Хиншелвуда. Разработанная ими теория цепных процессов получила широкое применение в современной технике и энергетике.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение скорости химической реакции.
2. Написать выражение для средней скорости реакции и мгновенной скорости химической реакции.
3. Какие факторы влияют на скорость химических реакций?
4. Дать определение закона действующих масс.
5. Написать кинетическое уравнение для скорости реакции в соответствии с законом действующих масс.
6. Что такое молекулярность реакции?
7. Что называют порядком реакции?

8. Как влияет температура на скорость реакции? Написать уравнение Вант-Гоффа.
9. Каков физический смысл константы скорости и температурного коэффициента скорости?
10. Что такое энергия активации?
11. Каковы сущность и механизм гомогенного катализа?
12. Какие факторы и как влияют на скорость гетерогенных реакций?
13. Как влияет давление на скорость реакций с участием газов?
14. В чем отличие гетерогенного катализа от гомогенного?
15. Объяснить сущность и механизм цепных реакций.

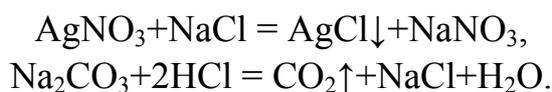
Глава 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Причины обратимости химических процессов

Самопроизвольно протекающие химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые.

Необратимые реакции протекают только в одном направлении. В этих реакциях исходные вещества (реагенты) практически полностью превращаются в стехиометрическом состоянии в продукты реакции. Необратимости реакции способствуют условия, при которых хотя бы один из продуктов реакции уходит из реакционной зоны в виде осадка, газообразного вещества или представляет собой малодиссоциирующее в реакционной среде вещество.

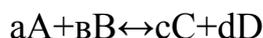
Примером необратимых реакций могут быть следующие взаимодействия:



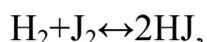
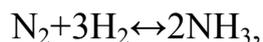
Соблюдается такое правило: чем менее растворимым является продукт реакции, тем труднее диссоциирует труднодиссоциируемое соединение, тем полнее протекает необратимая реакция. Необратимую реакцию нельзя повернуть в обратную сторону без ввода новых реагентов и без затраты энергии.

Существуют множество реакций, которые не идут до полного превращения реагентов в продукты, взаимодействие как бы прекращается на определенном этапе. В реакционной смеси обнаруживаются как продукты реакции, так и исходные вещества. На самом деле реакция не прекращает-

ся, а только с определенного момента продукты реакции начинают взаимодействовать и выделять исходные вещества, т.е. начинает протекать обратная реакция. Такие реакции называются обратимыми. *Обратимыми* называются реакции, которые при данных условиях одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.



К обратимым относятся следующие реакции:



В обратимых реакциях вместо знака равенства ставится взаимно направленные стрелки, указывающие на обратимость процесса.

Обратимые реакции характеризуются химическим равновесием. Под химическим равновесием понимают не изменение во времени (при постоянных давлении, объеме и температуре) состояния системы, содержащей вещества, способные к химическому взаимодействию.

Различают истинное и метастабильное (кажущееся) равновесия.

Истинное химическое равновесие характеризуется тремя признаками:

- в системе не происходит видимых во времени изменений при отсутствии внешних воздействий;
- равновесие достигается как при прямой, так и при обратной реакции;
- самое малое внешнее воздействие легко смещает равновесие в ту или другую сторону.

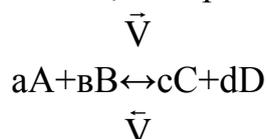
Метастабильным (кажущимся) равновесием является такое состояние системы, при котором из-за некоторых “тормозящих” факторов химическая реакция не доходит до состояния истинного равновесия. Торможение химической реакции может происходить как в самом начале процесса, так и в некоторый момент, если возникают тормозящие факторы. Метастабильное равновесие отличается от истинного тем, что при устранении “тормозящих” факторов реакция идет до достижения истинного равновесия. Для истинного равновесия $\Delta G^0_{x.p} = 0$, а для метастабильного $\Delta G^0_{x.p} < 0$. Термодинамическим условием наступления истинного равновесия является $\Delta G^0_{x.p} = 0$.

Хотя при химическом равновесии $\Delta G^0 = 0$, но взаимодействие веществ не прекращается, реакция продолжается. Молекулы реагентов двигаются, соударяются, образуют новые вещества, которые от соударения снова рас-

падают на исходные вещества. *Равновесное состояние* – это такое состояние, при котором число образовавшихся молекул продукта реакции равно числу распавшихся молекул.

Состояние химического равновесия любой равновесной системы сохраняется до тех пор, пока сохраняются в неизменном виде внешние факторы (температура, давление) и в систему не вводятся дополнительно никакие вещества (ни реагенты, ни продукты реакции).

Рассмотрим химическое равновесие с точки зрения закона действующих масс. Для обратимого процесса, изображенного в общем виде,



скорость прямой реакции \vec{V} с течением времени уменьшается, а скорость обратной \vec{V} – увеличивается (рис. 4.1).

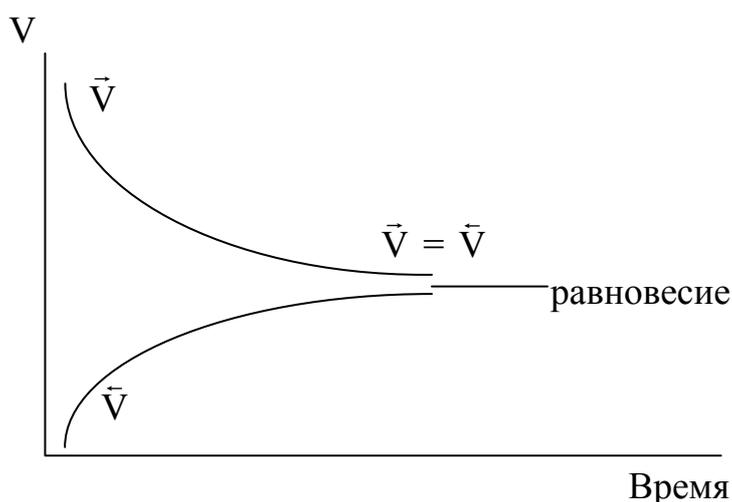


Рис. 4.1. Состояние равновесия

Запишем кинетические уравнения прямой и обратной реакции:

$$\begin{aligned} V &= K_1[A]^a[B]^b, \\ V &= K_2[C]^c[D]^d. \end{aligned}$$

Для состояния равновесия $\vec{V} = \vec{V}$ приравняем правые части кинетических уравнений.

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d.$$

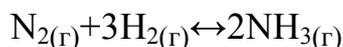
Берем отношение констант скоростей:

$$\frac{K^1}{K^2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Заменим отношение постоянных величин констант скоростей K_1/K_2 на постоянную величину K , называемую константой равновесия. Получим:

$$K = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b.$$

Для конкретной равновесной системы



выражение константы равновесия будет следующим:

$$K = [NH_3]^2 / [N_2][H_2]^3.$$

Для равновесных систем закон действующих масс может быть сформулирован так: *химическое равновесие устанавливается, когда произведение концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, деленное на произведение концентраций реагентов, возведенных в соответствующие степени, становится постоянной величиной при определенных условиях.*

Константа равновесия является количественной характеристикой химического равновесия. Она не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры. Константа равновесия не зависит также и от пути реакции, ее механизма, а определяется только значением равновесных концентраций реагентов и продуктов реакций.

Зная величину константы равновесия и исходные концентрации реагентов, можно рассчитать равновесные концентрации всех веществ.

Константа равновесия химических реакций связана со стандартным изменением энергии Гиббса этой реакции ΔG^0 следующим уравнением:

$$\Delta G^0 = -2,3RT \lg K_T.$$

При температуре 25 °С ($T = 298$ К)

$$\Delta G^0_{298} = -5,69 \lg K_{298} \text{ кДж/моль.}$$

4.2. Факторы, влияющие на химическое равновесие

Достижение истинного химического равновесия для химического процесса энергетически выгодно, т.к. $\Delta G = 0$. Однако для промышленной технологии установление равновесия между продуктами реакции и реагентами экономически невыгодно, так как снижает выход конечного продукта. Это ставит перед химиками задачу смещения равновесия в сторону получения максимального количества продукта реакции. Такого эффекта можно добиться изменением условий, при которых установлено равновесие.

Экспериментально определено, что при изменении концентраций веществ, давления в реакторе, температуры проведения процесса изменяется скорость как прямой, так и обратной реакции. Равновесие в системе нарушается, и происходит его смещение в сторону той реакции, скорость которой больше. Спустя некоторое время система снова приходит в состояние равновесия, но уже отвечающее новым (изменившимся) условиям.

Рассмотрим по отдельности основные факторы, влияющие на равновесие.

Изменение концентраций реагентов

Для гомогенной равновесной системы $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ при неизменных давлении и температуре изменение концентраций веществ приводит к смещению равновесия. Записываем выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Как известно, константа равновесия при неизменной температуре – величина постоянная.

При увеличении концентрации исходных веществ (реагентов А и В) равновесие должно сместиться вправо, т.е. в сторону увеличения концентраций продуктов реакции. К этому выводу мы придем, анализируя выражение константы равновесия. Так как K – величина постоянная, то при увеличении концентрации реагентов $[A]$ и $[B]$, стоящих в знаменателе, должен увеличиваться числитель, т.е. концентрации продуктов реакции $[C]$ и $[D]$. Происходит дальнейшая реакция с получением дополнительного количества конечного продукта. При этом, естественно, уменьшается концентрация исходных веществ. Следовательно, увеличив концентрацию исходных веществ, мы смещаем равновесие в сторону прямой реакции, т.е. реакции, расходующей добавленное количество реагентов до установления нового равновесия.

Сместить равновесие вправо можно и путем вывода части получаемых продуктов из зоны реакции. В нашем случае при уменьшении концентрации веществ $[C]$ и $[D]$ равновесие смещается в сторону прямой реакции.

Изменение давления

Изменение давления влияет на состояние равновесия систем, содержащих газообразные вещества. Изменение давления равноценно изменению концентрации всех газообразных веществ. Это значит, что в большей мере изменяется скорость той реакции, в которой участвует большее количество молекул газов.

Если в системе $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$ повысить давление в два раза, то в два раза увеличится концентрация каждого вещества. Однако молекул исходных веществ больше, чем молекул продукта реакции, скорость прямой реакции будет выше скорости обратной реакции, и поэтому равновесие смещается вправо.

Следовательно, можно сделать такой общий вывод: повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, содержащей меньшее число молей газа.



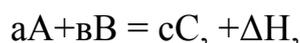
Чем больше изменение объема системы в прямой реакции, тем больше влияние давления на сдвиг равновесия, но если в процессе взаимодействия объем системы не меняется, то изменение давления не влияет на равновесие. Так, в системе $H_{2(g)} + J_{2(g)} \leftrightarrow 2HJ$ изменение давления не смещает равновесие, ибо до реакции и после объем не изменяется.

Изменение температуры

Для выяснения влияния температуры на смещение равновесия конкретной равновесной системы необходимо знать энтальпию этой системы. Если прямая реакция эндотермическая, т.е. идет с поглощением теплоты (+ΔH), то обратная реакция будет экзотермической (-ΔH). При повышении температуры ускоряется как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Для обратимых реакций энергия активации эндотермического процесса больше энергии активации экзотермического процесса. Чем больше энергии активации, тем сильнее скорость реакции зависит от температуры.

Следовательно, при увеличении температуры происходит смещение химического равновесия в сторону эндотермической реакции, т.к. в результате этой реакции поглощается теплота и система охлаждается.

Для системы



повышение температуры $T \uparrow$ смещает равновесие вправо (\rightarrow). Изменение внешних условий, при которых система находится в равновесии, приводит к смещению равновесия в сторону реакции, противодействующей вызванному изменению.

Это универсальное правило сформулировано французским химиком-технологом А. Ле Шателье и названо впоследствии принципом Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в истинном химическом равновесии, воздействовать извне путем изменения какого-либо параметра, влияющего на равновесие (концентрации, давления, температуры), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая способствует восстановлению первоначального состояния системы.

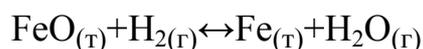
Влияние катализатора

Катализатор равновесие не смещает, т.к. он не является ни реагентом, ни продуктом реакции. Катализатор в одинаковой степени изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции. Этим способствует быстрейшему достижению химического равновесия, т.е. он обеспечивает достижение химического равновесия за меньший промежуток времени.

4.3. Особенности равновесия в гетерогенных системах

Реакции между веществами, находящимися в различных агрегатных состояниях, протекают на поверхности раздела фаз. Если в гетерогенной равновесной системе какое-то вещество находится в твердом состоянии, то добавление в систему этого вещества не приведет к смещению равновесия, т.к. концентрация этого вещества постоянна, независима от величины его массы.

Так, для следующей гетерогенной равновесной системы



выражение константы равновесия не будет содержать ни оксида железа, ни железа:

$$K = [\text{H}_2\text{O}_{(г)}]/[\text{H}_{2(г)}],$$

а для системы



в выражение константы равновесия входит только CO_2 : $K = [\text{CO}_2]$.

4.4. Химико-экологические равновесия

Химическая реакция в любой неживой или живой системе самопроизвольно протекает только в направлении, ведущем к достижению равновесия. После достижения равновесия изменений в системе не наблюдается. Рассматриваемые нами ранее системы, системы лабораторных и промыш-

ленных масштабов, относятся к системам закрытого типа. В этих системах, как правило, может происходить обмен с окружающей средой только энергией, но за границы системы вещество не проникает.

Микро- и макроэкосистемы являются открытыми системами, т.к. они обмениваются с окружающей средой как энергией, так и веществом. Существующее или возникающее равновесие в этих системах зачастую носит временный характер.

Глобальные природные или антропогенные воздействия на установившееся равновесие в микро- или макроэкосистеме приводят к смещению этого равновесия и протеканию химических или физико-химических процессов, могущих привести к изменению самой структуры системы. Рассмотрим конкретный пример: эрозия горных, ландшафтных пород под воздействием воды, углекислого газа и кислорода. Карбонатные составляющие этих пород вступают в реакцию с водой и углекислым газом.



Мы знаем, что подобные реакции идут медленно и достигают равновесия. Но в природе процесс ускоряется, и равновесие смещается вправо. Поступающий с атмосферными осадками к карбонатным породам (растворимый в воде) углекислый газ и отвод в окружающую среду продукта реакции $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ вызывают сдвиг равновесия и разрушение горных пород.

В экосистемах без антропогенного воздействия длительное время могут существовать псевдоравновесия, т.е. кажущиеся равновесия. Например, такие микроэкосистемы, как сухая древесина, каменный уголь, торф, нефть, из-за высокой энергии активации находятся в равновесии с окружающей средой.

Однако в результате нарушения этого псевдоравновесия загораются торфяники, залежи угля, газовые или нефтяные месторождения.

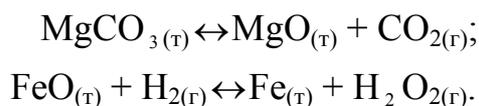
Реакции в открытых системах очень часто являются необратимыми (хотя в закрытых системах эти процессы являлись бы равновесными). Это обусловлено, прежде всего, тем, что часть конечного продукта удаляется, выводится из сферы взаимодействия, и он уже не может участвовать в обратной реакции.

Даже такие микросистемы, как растущее и гниющее дерево, можно рассматривать с позиции открытых систем. Растущее дерево постоянно поглощает питательные вещества (химические соединения), углекислый газ, воду и энергию, этим процессом оно создает растительную ткань и выделяет кислород. Процесс односторонний – дерево растет.

Гниющее дерево, наоборот, поглощает кислород и выделяет углекислый газ, воду и энергию. Гниение – процесс, который идет до конца, т.к. продукты реакции удаляются, их концентрация никогда не достигает равновесного значения. Энергия рассеивается.

Вопросы для самоконтроля

1. Когда наступает химическое равновесие?
2. Чем отличается кажущееся равновесие от истинного?
3. Привести примеры равновесных систем и написать для них выражение константы равновесия.
4. Какие факторы влияют на состояние химического равновесия?
5. Дать формулировку принципа Ле Шателье.
6. Каковы особенности равновесия в гетерогенных системах?
7. Как влияет температура на состояние химического равновесия?
8. Как влияет давление на состояние химического равновесия?
9. Написать выражение константы равновесия для следующих систем:



Глава 5. РАСТВОРЫ

5.1. Общая характеристика растворов. Классификация

Если кто-то предполагает, что жидкофазное состояние вещества является раствором, допускает ошибку. Растворы бывают не только жидкими, но твердыми и газообразными. Отличительной особенностью раствора является то, что они состоят из двух и более веществ, причем эти вещества настолько перемешаны, что составляют гомогенные системы. В отличие от растворов жидкое состояние вещества содержит молекулы одного типа (дистиллированная вода – молекулы H_2O , толуол – молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ и т. д.).

Раствором называется гомогенная система (гомогенная смесь), состоящая из двух и более компонентов, один из которых – растворитель, а

остальные – растворимые вещества. Схематично состав раствора можно представить так:

$$\text{Раствор (гомогенная смесь)} = \underbrace{\text{Растворимое вещество} + \text{Растворитель}}_{\substack{\text{компоненты} \\ \text{раствора}}}$$

Растворителем является то вещество, которое находится в таком же агрегатном состоянии, что и раствор. Типы растворов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Раствор	Компоненты раствора (агрегатное состояние)		Примеры растворов
	Растворитель	Растворимое вещество	
Газообразный	Газ	Газ	Воздух
Жидкий	Жидкость	Газ	Кислород в воде, соляная кислота
	Жидкость	Жидкость	Спирт в воде
	Жидкость	Твердое	Соль в воде
Твердый	Твердый	Газ	Раствор водорода в платине
	Твердый	Жидкость	Ртуть в серебре (амальгама)
	Твердый	Твердое	Серебро в золоте

Газовые растворы обычно называют газовыми смесями.

Если оба вещества являются жидкостями, то раствором выступает та жидкость, которой больше.

Твердые растворы бывают двух типов: растворы внедрения и растворы замещения. Твердые растворы внедрения образуются в том случае, когда молекул растворяемого вещества в два и более раза больше, чем молекул растворителя. В этом случае молекулы внедряются в кристаллическую решетку растворителя и занимают место в пространстве между узлами решетки. Примером раствора внедрения является раствор водорода в платине. В растворах замещения атомы растворяемого вещества замещают часть атомов растворителя в узлах решетки. Такие растворы образуются в случае близости размеров атомов растворителя и вещества. Примером является раствор серебра в золоте.

В первом случае, когда растворителем является жидкость, в среде которой растворяемое вещество “раздробляется” до молекул (или атомов) и распределяется в ней в виде нейтральных частиц, образуются растворы

электролитов. Примером раствора неэлектролита может быть раствор сахара в воде. Во втором случае, когда в жидком растворителе, например в воде, растворимое вещество кроме обычного растворения еще и распадается (диссоциирует) на ионы, которые распределяются в среде растворителя, образуются растворы электролитов. Примером такого раствора электролита может быть раствор поваренной соли (NaCl) в воде.

Растворы электролитов проводят электрический ток, их называют проводниками второго рода, т.к. они обладают ионной проводимостью.

Вещества, не диссоциирующие на ионы под действием растворителя, называются неэлектролитами. К ним относится большое число органических соединений, содержащих неполярные или слабо полярные молекулы (сахар, крахмал, глюкоза). Растворы неэлектролитов не проводят электрический ток. Электролитами называют вещества, растворы или расплавы которых проводят электроток. Электролитами являются вещества с ионной и сильно полярными ковалентными связями.

5.2. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость

Растворимостью называется способность вещества растворяться в данном растворителе при данной температуре.

Различают:

- неограниченную растворимость (вода – спирт, жидкие KCl – KBr);
- ограниченную (вода – эфир, жидкие LiCl – KCl);
- практическое отсутствие растворимости (вода – керосин, жидкие LiF – CsCl).

Мерой растворимости является концентрация вещества (его содержание) в насыщенном растворе.

Растворы бывают: насыщенные, пересыщенные и ненасыщенные. Насыщенным считается раствор, который находится в равновесии с растворимым веществом. В насыщенном растворе содержится предельное при данных условиях количество растворенного вещества. Раствор является пересыщенным, если в нем содержится растворенного вещества больше, чем рассчитано по растворимости. Раствор, содержащий вещества меньше, чем определено по растворимости, называется ненасыщенным.

На практике растворимость вещества выражается величиной, называемой коэффициентом растворимости. Коэффициент растворимости показывает массу вещества, насыщаемую при данной температуре, в 100 граммах растворителя.

Растворимость некоторых веществ в воде представлена в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Вещество	Растворимость: масса вещества (г) в 100 г воды при температуре						
	0 °С	10 °С	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С	100 °С
SO ₂	22,83	16,21	11,29	5,41	3,2	2,1	–
NH ₃	89,7	68,3	52,9	31,6	16,8	6,5	0
CuSO ₄	14,3	17,4	20,7	28,5	40,0	55,0	75,4
K ₂ SO ₄	7,35	9,22	11,11	14,76	18,17	21,4	24,1
Al ₂ (SO ₄) ₃	31,2	33,5	36,4	45,7	59,2	73,1	89,0
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,6	37,3	38,4	39,8
NH ₄ Cl	29,4	33,3	37,2	45,2	55,2	65,6	77,3
KNO ₃	13,3	20,9	31,6	63,9	110,0	169,0	243,0
KNO ₂	278,8	–	298,4	334,9	350,0	376,0	412,9

Процесс растворения протекает в две стадии. На первой стадии происходит разрушение агрегатного состояния растворяемого вещества и затрачивается энергия. Энтальпия первой стадии процесса растворения имеет знак плюс.

$$\Delta H_I > 0$$

На второй стадии процесса растворения происходит образование сольватов (в частном случае гидратов), т.е. группировок, состоящих из молекул (ионов) растворяемого вещества, окруженных молекулами растворителя. Процесс сольватации сопровождается выделением теплоты. Энтальпия второй стадии процесса растворения идет со знаком минус.

$$\Delta H_{II} < 0$$

В целом процесс растворения будет эндотермическим (раствор будет охлаждаться), если на разрушение агрегатного состояния растворяемого вещества тратится больше энергии, чем ее выделяется в процессе сольватации. Такой эндоэффект ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$) наблюдается при растворении твердых веществ. Например, растворение в воде Na₂S₂O₃·7H₂O приводит к сильному охлаждению раствора. И наоборот, если растворяются газы или жидкости в жидких растворителях, то в процессе сольватации выделяется значительно больше энергии, чем ее затрачено на первой стадии процесса ($\Delta H_{II} > \Delta H_I$), раствор сильно нагревается. Этот тепловой эффект процесса растворения называется экзоэффектом ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$).

На процесс растворения влияют следующие основные факторы: природа растворяемого вещества и растворителя, их агрегатное состояние, температура, давление, наличие в растворе посторонних веществ и т. д.

1. Природа растворяемого вещества и растворителя

Существует классическое правило “подобное растворяется в подобном”. Полярные вещества (ионные соединения и соединения с полярной ковалентной связью) лучше растворяются в полярном растворителе. Для растворения неполярных веществ необходимо применять неполярные соединения.

2. Температура. Давление

О влиянии температуры на растворимость можно говорить только в общих чертах, т.к. этот процесс неоднозначный. Как правило, повышение температуры увеличивает растворимость тех веществ, процесс растворимости которых эндотермичный, т.е. идет с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$).

Рассмотрим несколько частных случаев.

1) Растворимость твердых веществ в жидкостях.

С повышением температуры растворимость твердых веществ увеличивается, на разрушение кристаллической решетки твердого тела расходуется энергии больше, чем ее выделяется при сольватации (гидратации), $\Delta H_I > \Delta H_{II}$. Однако степень увеличения растворимости от температуры различна (см. табл. 5.2). В некоторых случаях кривая растворимости может проходить через своеобразный максимум. Примером может служить растворимость сульфата натрия в воде.

2) Растворимость газов.

При повышении температуры растворимость газа в жидком растворителе уменьшается, т.к. в данном случае процесс растворения экзотермический, он сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$). По принципу Ле Шателье равновесие в данном случае смещается влево и концентрация газа в растворе уменьшается. Поэтому, например, на стенках стакана воды, принесенного с улицы в теплое помещение, появляются пузырьки воздуха из-за уменьшения растворимости газа (воздуха) при повышении температуры.

Если говорить о растворимости газов в жидкостях, то необходимо отметить, что она различна. Некоторые газы очень мало растворимы в воде (азот, водород), растворимость других газов очень велика. Значительную растворимость аммиака в воде можно объяснить его химическим взаимодействием с водой.

На растворимость газов сильно влияет давление. Зависимость растворимости газов от давления выражается законами Дж. Генри и Дж. Дальтона.

а) *Масса газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, пропорциональна давлению, которое газ производит на жидкость.*

По-другому закон Генри можно сформулировать и так:

Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.

$$X = KP$$

Здесь X – молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе; K – коэффициент пропорциональности (константа Генри); P – парциальное давление.

б) *Объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления.*

Например, при 20°C и 1 атм в 100 г воды растворяется 0,17 г диоксида углерода. При увеличении давления в два раза масса растворяющегося газа тоже увеличивается в два раза и будет равной 0,34 г. В то же время объем газа не изменяется.

в) *При растворении смеси газов растворимость каждой составной части пропорциональна своему парциальному давлению (той части общего давления в газовой смеси, которая обусловлена данным газом).*

Следует отметить, что эти законы имеют ограничения. Они справедливы только для сравнительно разбавленных растворов, невысоких давлений и отсутствия химического взаимодействия между молекулами газа и растворителя. Газы, вступающие в химическое взаимодействие с водой, этим законам не подчиняются. Но, в принципе, растворимость газа при нагревании обычно уменьшается, а с увеличением давления повышается.

3) Растворимость жидкостей в жидкостях.

Интервал растворимости жидкостей в жидких растворителях значительный. Одни из них смешиваются в любых отношениях (например, вода и спирт). Вторые растворяются друг в друге до определенного предела. Так, если смешать эфир с водой, то образуются два слоя: верхний слой представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, а нижний – насыщенный раствор эфира в воде. С увеличением температуры частичная растворимость двух жидкостей друг в друге, как правило, возрастает.

3. Присутствие посторонних веществ

Как правило, посторонние вещества своим присутствием в растворе уменьшают растворимость данного вещества. Уменьшение растворимости

вещества в присутствии солей обычно называют "высаливанием". Так же происходит уменьшение растворимости малорастворимых электролитов, если ввести в их насыщенный раствор одноименные ионы.

4. На скорость процесса растворения влияют степень диффузии растворяемого вещества в среду растворителя (необходимо применение перемешивания) и дисперсность (степень измельчения) твердого вещества.

5.3. Способы выражения концентрации растворов

Важной характеристикой любого раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется концентрацией. Количественно концентрация может выражаться разными способами: отношением масс, объемов, числа молей, отношением массы к объему и, наоборот, числа молей к массе или объему и т.д. Одни способы выражения концентрации относятся к так называемым весовым способам, а другие – к объемным. На практике используют более десятка способов выражения концентрации.

1. Массовая доля: $N_m = m/m+m_0$ (отношение массы растворенного вещества m к массе раствора, т.е. сумме масс вещества и растворителя m_0).
2. Мольная доля: $N_n = n/n+n_0$ (отношение числа молей растворенного вещества n к сумме числа молей вещества и растворителя).
3. Объемная доля: $N_v = v/v+v_0$ (отношение объема растворенного вещества к сумме объемов вещества и растворителя).
4. Массовый процент: $m/m+m_0 \cdot 100 \%$ (обычно этот способ называют процентной концентрацией).
5. Мольный процент: $n/n+n_0 \cdot 100 \%$.
6. Объемный процент: $v/v+v_0 \cdot 100 \%$.
7. Массовое отношение: m/m_0 (отношение массы вещества к массе растворителя).
8. Объемное отношение: v/v_0 (отношение объема растворенного вещества к объему растворителя).
9. Мольное отношение: n/n_0 (отношение числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя).

10. Молярная концентрация (или молярность): определяется отношением числа молей растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах. Физический смысл молярной концентрации заключается в том, что она указывает на число молей вещества, содержащегося в 1 литре его раствора. Обозначают M или C_m .

11. Нормальная концентрация (или нормальность): определяется отношением числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах. Физический смысл нормальной концентрации заключается в том, что она указывает на число эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора. Обозначают n или C_n .

12. Моляльная концентрация (моляльность): определяется отношением числа молей растворенного вещества к массе растворителя, выражается в килограммах. Физический смысл заключается в том, что она показывает, сколько молей вещества растворено в 1 кг (1000 г) растворителя. Обозначают m или C_m . Моляльность можно рассчитать по следующей формуле: $C_m = 1000 \cdot m_1 / M \cdot m_0$, где m – масса растворенного вещества в граммах, M – молекулярная масса вещества, m_0 – масса растворителя.

13. Титр указывает на массу в граммах растворенного вещества, содержащуюся в одном миллилитре (см^3) раствора. Обозначают T .

Применение того или иного способа выражения концентрации зависит от решения конкретных практических задач.

5.4. Свойства растворов неэлектролитов

Неэлектролитами называют вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Вещества неэлектролиты при растворении распадаются на молекулы, которые и распределяются в среде растворителя. Примером раствора неэлектролита может служить раствор сахара или глюкозы в чистой воде.

Давно было замечено, что свойства растворов отличаются от свойств чистых растворителей. Рассмотрим некоторые из них.

Осмоз. Осмотическое давление

Природа богата примерами осмоса. Этим явлением объясняют подъем влаги по стволу дерева или стеблям растений от корней к каждому листку. Слово "осмос" в переводе с греческого означает толчок, давление. *Осмоз* – это самопроизвольный переход вещества или растворителя через полупро-

нищаемую перегородку (мембрану), разделяющую два раствора с различной концентрацией или чистый растворитель и раствор.

Особенностью любого раствора является его стремление к выравниванию концентраций. Так, если в стакан с концентрированным раствором сахара осторожно влить порцию воды, то молекулы воды начнут диффундировать в раствор сахара, а молекулы сахара – в водную среду, и этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока концентрация сахара не станет одинаковой во всем объеме жидкости. Явление диффузии в растворах напоминает в общих чертах диффузию в газах. Это сходство использовано голландским физикохимиком Я. Вант-Гоффом при формулировке закона, известного сейчас под названием закона Вант-Гоффа. Поставим такой опыт. В стакан, разделенный пополам полупроницаемой перегородкой, нальем равные количества воды. В левой половине стакана растворим одну чайную ложку сахара, а в правой – две ложки сахара. Получим два раствора с разной концентрацией. Второй раствор более концентрирован, чем первый ($C_2 > C_1$). Через некоторое время заметим, что высота столбика второго раствора поднимается, а столбик первого опускается. Причина этого явления – осмос, т.е. переход молекул воды из первого раствора через полупроницаемую перегородку в среду второго раствора. Процесс осмоса заканчивается, когда концентрации растворов сахара в обеих частях стакана становятся равными ($C_1 = C_2$).

Явление осмоса можно было бы избежать, если к поверхности второго раствора приложить усилие P , равное силе, вызывающей осмос. Это усилие обозначим $P_{\text{осм}}$ и назовем осмотическим давлением. По закону Вант-Гоффа *осмотическое давление численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в газообразном состоянии и занимало бы объем, равный объему раствора.*

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, оно пропорционально молярной концентрации раствора (C_m) и температуре (T).

Математически закон Вант-Гоффа выражается уравнением

$$P_{\text{осм}} = CRT,$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}} = 0,082 \frac{\text{Л}\cdot\text{атм}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$.

Единица измерения осмотического давления – атмосфера.

Задача. Рассчитать величину осмотического давления 0,1 М раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при температуре 25 °С.

$$P_{\text{осм}} = 0,1 \cdot 0,082 (273+25) = 0,1 \cdot 0,082 \cdot 298 = 2,44 \text{ атм.}$$

Этот расчет показывает, что осмотическое давление достигает значительных величин.

Давление пара над раствором

В закрытых емкостях давление насыщенного пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Насыщенным называют пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образован. У каждой жидкости при данной температуре своя величина давления пара. Она зависит от числа молекул, испаряющихся с поверхности за единицу времени. В растворе часть поверхности жидкости занята молекулами растворенного вещества, поэтому число испаряющихся за единицу времени молекул с поверхности раствора меньше, чем с поверхности чистого растворителя. Следовательно, при данной температуре давление пара над чистым растворителем P_0 всегда больше, чем над раствором P . Французский химик Ф. Рауль в 1887 г. установил зависимость понижения давления насыщенного пара от концентрации раствора. Закон, носящий название первого закона Рауля, гласит:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

Математически закон записывается следующим уравнением:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0} \text{ или } \frac{\Delta P}{P_0} = N.$$

Здесь $\Delta P = P_0 - P$ – понижение давления пара над раствором;

$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}$ – относительное понижение давления пара над раствором; n

– число молей растворенного вещества; n_0 – число молей растворителя;

$\frac{n}{n + n_0} = N$ – мольная доля растворенного вещества.

Температура замерзания и температура кипения раствора

Любое жидкое вещество закипает тогда, когда давление его пара становится равным атмосферному. Так как давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем, то раствор, следовательно, должен ки-

петь при более высокой температуре, чем чистый растворитель. По аналогичной причине температура замерзания раствора всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя. Раствор замерзает, когда давление водяного пара над раствором становится равным давлению пара твердого растворителя.

Экспериментальные данные показывают, что величина повышения температуры кипения и величина понижения температуры замерзания зависят от концентрации раствора. По второму закону Рауля:

повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип}}$) и понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам}}$) раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества. Математически закон записывается следующими формулами:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_m.$$

Здесь C_m – моляльная концентрация раствора, $K_{\text{эб}}$ и $K_{\text{кр}}$ – эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя соответственно (от лат.: *ebullia* – вскипать, от греч. *kyos* – холод). Эти константы показывают, на сколько градусов повысится температура кипения или понизится температура замерзания, если в 1000 г растворителя растворен 1 моль любого вещества. Следовательно, константы $K_{\text{эб}}$ и $K_{\text{кр}}$ характеризуют растворитель.

В табл. 5.3 даны значения этих констант для некоторых растворителей.

Таблица 5.3

Растворитель	Значение, °С	
	$K_{\text{эб}}$	$K_{\text{кр}}$
Вода	0,52	1,86
Уксусная кислота	3,10	3,90
Бензол	2,64	5,10
Хлороформ	3,80	4,90
Этиловый спирт	1,16	–
Диэтиловый эфир	2,57	–

Моляльную концентрацию раствора C_m легко вычислить, если известна масса растворенного вещества m и масса растворителя m_0 . Формула для расчета моляльной концентрации имеет вид:

$$C_m = \frac{1000 m}{M \cdot m_0}.$$

Здесь M – молекулярная масса растворенного вещества.

В конечном итоге второй закон Рауля математически записывается так:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \frac{1000 m}{M \cdot m_0}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \frac{1000 m_1}{M \cdot m_0}.$$

Используя второй закон Рауля, можно экспериментально определить молекулярную массу растворенного вещества.

Задача. При растворении 7,5 г хлороформа в 200 г диэтилового эфира температура кипения раствора повысилась на 0,665 град. Рассчитать молярную массу хлороформа, если $K_{\text{эб}}$ диэтилового эфира равен 2,12 град.

Решение. Используем математическое выражение второго закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \frac{1000 m_1}{M \cdot m_0}.$$

Определяем M хлороформа:

$$M = K_{\text{эб}} \frac{1000 m_1}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_0} = 2,12 \frac{1000 \cdot 7,5}{0,665 \cdot 200} = 119 \text{ г.}$$

5.5. Растворы электролитов

Первой особенностью растворов электролитов является тот факт, что растворы электролитов проводят электрический ток. Это свидетельствует о том, что электролиты в процессе растворения диссоциируют (распадаются) на ионы. Например:



Процесс диссоциации приводит к тому, что число частиц в растворах электролитов больше, чем число молекул в растворе неэлектролита такой же концентрации.

Число, показывающее, во сколько раз общее количество частиц (молекул и ионов) в растворе электролита больше числа растворенных молекул, названо изотоническим коэффициентом i (коэффициентом Вант-Гоффа).

Для растворов неэлектролитов изотонический коэффициент равен 1. Для электролитов $1 < i \leq n$. Здесь n – число ионов, на которое распадается молекула электролита. Например, для NaCl $n = 2$, а для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $n = 5$.

Для того чтобы применить законы Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов, необходимо в их математические выражения добавить изотонический коэффициент i :

$$P_{\text{осм}}' = iCRT \text{ (закон Вант-Гоффа для электролитов);}$$

$$\left(\frac{\Delta P}{P_0}\right)' = \frac{i n}{i n + n_0} \quad (\text{первый закон Рауля для электролитов});$$

$$(\Delta t_{\text{кип}})' = i K_{\text{эб}} \frac{1000 m}{M \cdot m_0} \quad (\text{второй закон Рауля для электролитов}).$$

$$(\Delta t_{\text{зам}})' = i K_{\text{кр}} \frac{1000 m}{M \cdot m_0}$$

Распад молекул электролита на ионы в процессе растворения назван электролитической диссоциацией. Основы теории электролитической диссоциации разработаны шведским ученым С. Аррениусом (1887 г.). Согласно этой теории диссоциация электролита на ионы протекает при участии полярных молекул растворителя.

Рассмотрим процесс диссоциации хлорида натрия (рис. 5.1). В узлах кристаллической решетки хлорида натрия расположены ионы натрия и ионы хлора. Полярные молекулы воды своими отрицательными полюсами притягиваются к ионам натрия, а положительными полюсами – к ионам хлора и вырывают их из кристаллической решетки. Под действием полярных молекул воды ионы натрия и хлора переходят в раствор. Перешедшие в раствор ионы натрия и ионы хлора гидротированны, т.е. связаны с молекулами воды.

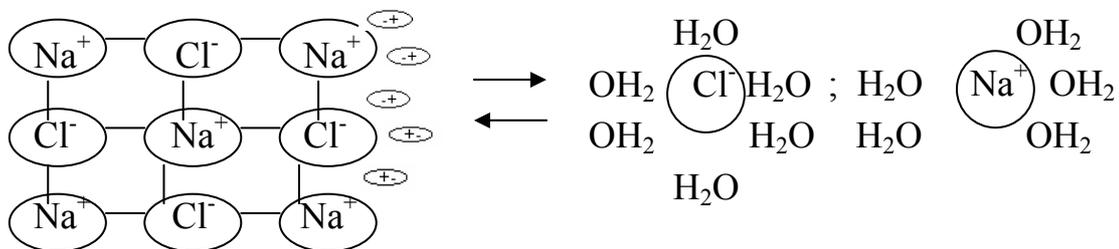


Рис. 5.1. Схема процесса растворения поваренной соли

Процесс диссоциации объясняется ослаблением силы кулоновского взаимодействия между ионами за счет величины диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ).

$$F = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}.$$

Здесь F – сила взаимодействия между ионами; e_1 и e_2 – заряды ионов; r – расстояние между центрами ионов в кристаллической решетке; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Чем больше величина диэлектрической проницаемости среды, тем в большей степени уменьшается сила взаимодействия между двумя зарядами. В свою очередь, чем более полярные молекулы растворителя, тем больше значение ϵ . Следовательно, чем более полярный растворитель, тем легче происходит в нем процесс диссоциации.

В табл. 5.4 представлены значения диэлектрической проницаемости некоторых растворителей при 20 °С.

Таблица 5.4

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость ϵ
Вода H_2O	80,1
Метиловый спирт CH_3OH	33,0
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25,7
Ацетон $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	21,3
Хлороформ CHCl_3	5,0
Диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$	4,31
Сероуглерод CS_2	2,62
Бензол C_6H_6	2,28

Диссоциации подвергаются не только вещества с ионной связью, но и молекулы с ковалентной полярной связью, например молекулы HCl и HBr . Под действием дипольных молекул воды общая электронная пара между водородом и хлором в молекуле HCl переходит к атому хлора и полярная ковалентная связь переходит в ионную. В итоге молекула HCl распадается на два гидротированных иона (рис. 5.2).

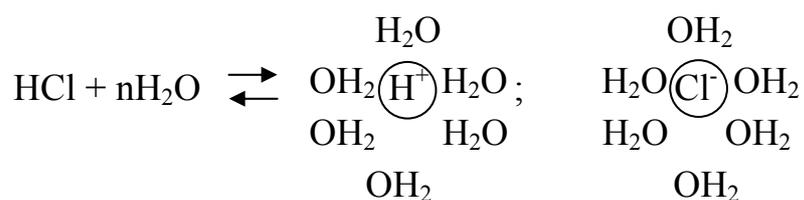


Рис. 5.2 Схема диссоциации молекулы HCl на ионы

Степень диссоциации

Практика показывает, что одни вещества – электролиты – в растворах диссоциируют полностью, а другие – частично. Полноту диссоциации электролита характеризует понятие, носящее в химии название "степени диссоциации". Степенью электролитической диссоциации называется

число, показывающее, какая часть молекул электролита находится в растворе в виде ионов. Степень диссоциации обозначается буквой α . Ее определяют отношением числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных:

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{число растворенных молекул}} \cdot 100 \% .$$

Степень диссоциации можно выразить либо долями единицы, либо в процентах. Например, если из 100 молекул CH_3COOH распалось на ионы только 9 молекул, то степень диссоциации уксусной кислоты будет:

$$\alpha = \frac{9}{100} = 0,09 \text{ или } 0,09 \cdot 100 \% = 9 \% .$$

По величине степени диссоциации электролиты делятся на три группы:

1. Сильные электролиты: $\alpha > 33 \%$. Примером сильных электролитов являются HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , KOH , соли типа: NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3 и др.

2. Электролиты средней силы: $3 \% < \alpha < 33 \%$. К ним относятся, например: H_2SO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , HF .

3. Слабые электролиты: $\alpha < 3 \%$. В эту группу электролитов входят: NH_4OH , H_2S , CH_3COOH , HCN , H_3BO_3 и др.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации раствора и от температуры. С разбавлением раствора степень диссоциации увеличивается. На практике степень диссоциации определяется путем изменения электропроводности раствора электролита.

Степень диссоциации влияет на величину изотонического коэффициента i (коэффициента Вант-Гоффа). Между степенью диссоциации α и коэффициентом Вант-Гоффа имеется количественная зависимость.

Если обозначим через N число растворенных молекул, α – степень диссоциации, n – число ионов, на которые распадается молекула электролита, получим:

$N \alpha$ – число диссоциированных молекул;

$N \alpha n$ – число образовавшихся ионов;

$N - N \alpha = N(1 - \alpha)$ – число оставшихся недиссоциированных молекул;

$N(1 - \alpha) + N \alpha n$ – общее число молекул и ионов, образующееся в растворе.

Находим коэффициент Вант-Гоффа i :

$$i = \frac{N(1 - \alpha) + N\alpha n}{N}.$$

Преобразуя это соотношение, найдем α :

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

По этой формуле можно вычислить степень диссоциации электролита, если известно значение изотонического коэффициента i :

$$i = \frac{(P_{\text{осм}})'}{P_{\text{осм}}} = \frac{(\Delta P)'}{\Delta P} = \frac{(\Delta t_{\text{кип}})'}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{(\Delta t_{\text{зам}})'}{\Delta t_{\text{зам}}}.$$

Здесь $(P_{\text{осм}})'$, $(\Delta P)'$, $(\Delta t_{\text{кип}})'$ и $(\Delta t_{\text{зам}})'$ – величины соответственно осмотического давления, понижения давления пара, повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов электролитов, а в знаменателе значение этих же свойств для неэлектролитов таких же концентраций.

Для характеристики растворов слабых электролитов существует своя теория и для сильных электролитов тоже имеется своя теория. Для характеристики растворов электролитов средней силы более-менее точной теории нет, поэтому данную группу электролитов описывают приближенными методами или их характеризуют в пределах допустимой ошибки либо по теории слабых электролитов, если они ближе к этой группе веществ, или по теории сильных электролитов, если их степень диссоциации ближе к степени диссоциации сильных электролитов.

5.6. Характеристика растворов слабых электролитов

Растворы слабых электролитов характеризуются не только степенью диссоциации, но и константой диссоциации.

Диссоциация слабого электролита (AB) может быть записана уравнением



Так как в процессе этой диссоциации устанавливается равновесие, то запишем выражение константы равновесия, которую в данном случае назовем константой диссоциации:

$$K_{\text{равн}} = K_{\text{дис}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}.$$

Константа диссоциации – величина постоянная, не зависящая от концентрации раствора, поэтому она точнее, чем степень диссоциации, характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше значение $K_{\text{дис}}$, тем сильнее диссоциирует электролит.

Между константой диссоциации $K_{\text{дис}}$, степенью диссоциации и концентрацией раствора электролита существует определенная зависимость, выражаемая законом разбавления Оствальда.

Рассмотрим конкретный пример – диссоциацию гидроксида аммония:



Обозначим: $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ – исходная концентрация; α – степень диссоциации; $C_{\text{NH}_4\text{OH}} \alpha$ – число диссоциированных молекул $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ на момент равновесия и равновесные концентрации образовавшихся ионов NH_4^+ и OH^- ; $(C_{\text{NH}_4\text{OH}} - C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \alpha)$ – концентрация недиссоциированных молекул NH_4OH на момент установления равновесия.

Запишем выражение константы равновесия и подставим в него равновесие концентрации:

$$K_{\text{рав}} = \frac{[\text{NH}_4][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}, \quad K = \frac{(C_{\text{NH}_4\text{OH}} \alpha)(C_{\text{NH}_4\text{OH}} \alpha)}{(C_{\text{NH}_4\text{OH}} - C_{\text{NH}_4\text{OH}} \alpha)}.$$

Опустим индекс NH_4OH у обозначения концентрации и проведем соответствующие сокращения, получим:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Данное выражение и является законом разбавления Оствальда. Оно связывает в единую формулу три величины слабого электролита: $K_{\text{дис}}$, α и C .

Для очень слабых электролитов, когда степень диссоциации ничтожно мала, например $\alpha = 0,01$, т.е. 1 %, величину $1 - \alpha$, стоящую в знаменателе закона разбавления Оствальда, можно принять равной единице, формула этого закона упрощается.

$$K = C\alpha^2. \text{ Отсюда } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}.$$

По закону разбавления Оствальда *степень диссоциации слабого электролита увеличивается с уменьшением концентрации раствора.*

Задача. Определить, как изменится степень диссоциации раствора гидроксида аммония, если его исходную концентрацию 0,1 моль/л разбавить в 10 раз, т.е. до 0,01 моль/л. $K_{\text{дис}} \cdot \text{NH}_4\text{OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

а) Определить степень диссоциации NH_4OH в 0,1 молярном растворе:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ (т.е. 1,34 \%)}.$$

б) Определить степень диссоциации в 0,01 М раствора:

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = 4,24 \cdot 10^{-2} \text{ (т.е. 4,24 \%)}.$$

При уменьшении концентрации раствора NH_4OH с 0,1 М до 0,01 М степень диссоциации увеличится с 1,34 % до 4,24 %.

Диссоциация кислот, оснований, щелочей, ступенчатая диссоциация

1. Диссоциация кислот

Кислотами называются соединения, которые диссоциируют на ион водорода H^+ и кислотный остаток:



Так как ион водорода взаимодействует с водой и образует ион гидроксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$, то кислотами называют соединения, которые в процессе диссоциации образуют ион гидроксония H_3O^+ . От количества ионов водорода (H_3O^+) зависят кислотные свойства растворов, и тем сильнее будет кислота, чем больше в растворе ионов водорода.

2. Диссоциация оснований (гидроксидов)

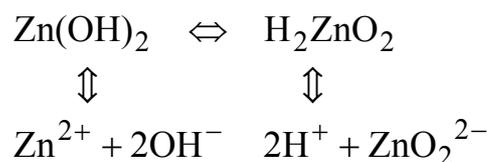
Основаниями (гидроксидами) называют соединения, которые в растворах диссоциируют на положительно заряженный катион (в частности катион металла) и отрицательно заряженную гидроксогруппу, т.е. ион гидроксила:



Чем больше в растворе концентрация ионов OH^- , тем сильнее основание.

3. Диссоциация амфолитов

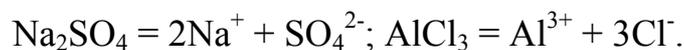
Амфолитами называют соединения, способные диссоциировать как по типу оснований, так и по типу кислот. Такими амфотерными соединениями являются, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$.



В щелочной среде гидроксид цинка проявляет кислотные свойства, а в кислой – основные.

4. Диссоциация солей

Нормальные (средние) соли диссоциируют на катионы металла и анионы кислотного остатка:



5. Ступенчатая диссоциация

Многочargedные кислоты и основания, а также кислые и основные соли диссоциируют ступенчато, это положение касается прежде всего электролитов, относящихся к группе слабых электролитов и электролитов средней силы, т.е. электролитов со степенью диссоциации $\alpha < 33\%$.

Для них диссоциация – процесс равновесный, и каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации. Например, диссоциации H_3PO_4 , H_2S , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и др.

H_2S

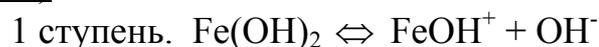


$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

$\text{Fe}(\text{OH})_2$



$$K_1 = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$



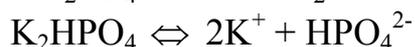
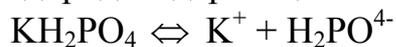
$$K_2 = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]}$$

$$K_1 > K_2$$

Ступенчатая диссоциация как кислот, так и оснований приводит к образованию кислых и основных солей. Например, кислые соли – KH_2PO_4 и K_2HPO_4 ; основные соли – AlOHCl_2 и $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

6. Диссоциация кислых и основных солей

а) Кислые соли диссоциируют на ион металла (катион) и сложный анион, т.е. водородосодержащий анион.



При диссоциации кислых солей водород входит в состав аниона.

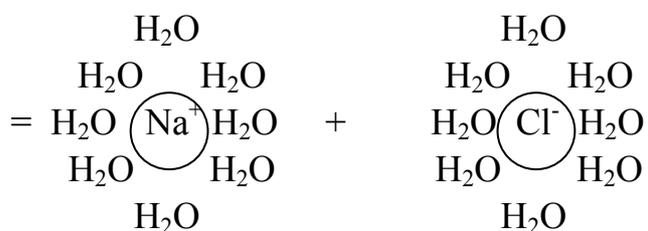
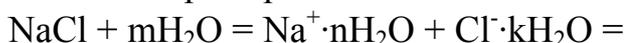
б) Основные соли диссоциируют на сложный катион, состоящий из металла и гидроксидной группы, и анион кислотного остатка:



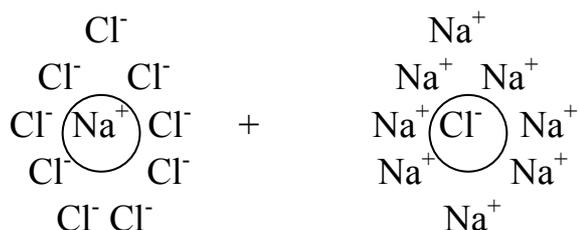
При диссоциации основных солей гидроксогруппа остается в составе катиона.

5.7. Особенности растворов сильных электролитов

Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют полностью. Перешедшие в раствор ионы гидротированы, т.е. окружены гидратной оболочкой. Например:



Однако в концентрированных растворах сильных электролитов наблюдается дефицит молекул воды. И часть ионов (катионов и анионов) остаются не гидротированными. Происходит процесс образования группировок. Так, вокруг данного иона, например иона Na^+ , образуется оболочка из ионов хлора Cl^- , а вокруг иона хлора Cl^- образуется оболочка из ионов натрия.



Это приводит к значительному уменьшению числа частиц в растворах сильных электролитов. Кажется, что концентрация ионов меньше, чем по расчету. Такую кажущуюся концентрацию обозначают буквой a и называют активной концентрацией (или просто активностью).

Активная концентрация a связана с расчетной молярной концентрацией C_M следующим образом: $a = f \cdot C_M$. Здесь f – коэффициент активности, он учитывает степень уменьшения концентрации ионов за счет образования группировок. Всегда $f \leq 1$.

Для очень разбавленных растворов $f = 1$. С увеличением концентрации раствора значение f уменьшается.

Значение f – табличная величина, но для ее выбора необходимо рассчитать ионную силу электролита I . Ионная сила электролита численно равна половине сумм произведений молярной концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 Z^2 + C_2 Z^2 + C_3 Z^2 + \dots).$$

Активность катиона $a_+ = f_+ \cdot C_+$.

Активность аниона $a_- = f_- \cdot C_-$.

Активность электролита $a_{\pm} = C^2 \cdot f_+ \cdot f_-$.

Задача. Рассчитать активность ионов кальция Ca^{2+} и хлора Cl^- , а также активную концентрацию хлорида кальция в водном растворе, содержащем 0,925 г CaCl_2 в 500 г H_2O .

Решение. Активная концентрация электролита равна произведению активностей его ионов:

$a_{\text{эл}} = a_+ a_-$ (a_+ и a_- – соответственно активность катиона и аниона);

$a_{\text{иона}} = f \cdot C$ (f – коэффициент активности, будем брать из соответствующей таблицы при расчетном значении ионной силы электролита).

Рассчитаем ионную силу раствора $\text{CaCl}_2: \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$:

$$I = \frac{1}{2} (C_{\text{Ca}^{2+}} + Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2).$$

Здесь $C_{\text{Ca}^{2+}}$ и C_{Cl^-} – соответственно молярные концентрации ионов Ca^{2+} и ионов Cl^- ;

$Z_{\text{Ca}^{2+}}$ и Z_{Cl^-} – соответственно заряды ионов кальция и ионов хлора.

Рассчитаем молярную концентрацию CaCl_2 .

По условию задачи в 500 г воды содержится 0,925 г CaCl_2 , следовательно, в 1000 г H_2O будет 1,85 г CaCl_2 .

$M(\text{CaCl}_2) = 111$. Тогда молярная концентрация

$$C_{\text{mCaCl}_2} = 1,85/111 = 0,017 \text{ моль/г.}$$

Ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} (0,017 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,017 \cdot 1^2) = \frac{0,012}{2} = 0,051.$$

По значению ионной силы раствора 0,051 в справочнике находим коэффициенты активности ионов:

$$f(\text{Ca}^{2+}) = 0,57; \quad f(\text{Cl}^-) = 0,85.$$

Рассчитываем активность ионов Ca^{2+} и Cl^- :

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,017 \cdot 0,57 = 0,0097 \text{ моль/г.}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} f_{\text{Cl}^-} = 0,017 \cdot 0,85 = 0,0289 \text{ моль/г.}$$

Рассчитываем активную концентрацию хлорида кальция:

$$a_{\text{CaCl}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = 0,0097 \cdot (0,0289)^2 = 8 \cdot 10^{-6}.$$

5.8. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Чистая дистиллированная вода в очень небольшой степени проводит электрический ток. Это значит, что вода является слабым электролитом, ее молекулы хотя незначительно, но все же диссоциируют на ионы. Электролитическую диссоциацию воды можно записать следующим уравнением:



Применяя закон действующих масс к обратимому процессу диссоциации, запишем выражение константы диссоциации воды $K_{\text{дис}}$:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

По величине электропроводности воды вычислена степень диссоциации воды, концентрации ионов H^+ и OH^- , а также значение константы диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Так как степень диссоциации воды ничтожно мала (при комнатных условиях из 10 млн л воды только один моль, т. е. 18 г находится в диссоциированном состоянии), то концентрацию недиссоциированных молекул $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать практически постоянной и равной $1000:18 = 55,56$ моль.

Это значит, что в литре воды (в 1000 г H_2O) содержится 55,56 моль H_2O и из них только 10^{-7} моль распадается на ионы. Тогда:

$$K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56,$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-6} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Произведение $K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}]$, равное $1 \cdot 10^{-14}$, обозначают $K_{\text{в}}$ и называют ионным произведением воды:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_{\text{в}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (при } 22 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

Следует иметь в виду, что процесс диссоциации воды является эндотермическим:



поэтому повышение температуры будет сдвигать равновесие в сторону увеличения числа ионов и увеличения $K_{\text{в}}$. Так, если при $22 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{\text{в}} = 1 \cdot 10^{-14}$, то при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{\text{в}}$ возрастет и станет равным $74 \cdot 10^{-14}$.

1) При диссоциации молекулы воды получается один ион H^+ и один ион OH^- , поэтому концентрации обоих ионов будут равны и составлять величину 10^{-7} моль /л: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Растворы, в которых концентрация ионов H^+ равна концентрации ионов OH^- , называются нейтральными растворами.

2) Растворы, в которых концентрация ионов $[\text{H}^+]$ больше концентрации ионов $[\text{OH}^-]$, являются кислыми растворами.

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7}$$

3) Растворы, в которых концентрация ионов H^+ меньше концентрации ионов OH^- , являются щелочными растворами.

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7}$$

Следовательно, концентрация ионов водорода выступает в качестве характеристики среды.

а) Если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л – среда нейтральная.

б) Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л (например 10^{-3}) – среда кислая.

в) Если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л (например 10^{-9}) – среда щелочная.

Из постоянства ионного произведения воды можно определить концентрацию одного из ионов $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$, если известна концентрация другого иона:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} ; \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Задача. Рассчитать концентрацию ионов водорода в 0,001 М раствора NaOH.

Решение. Гидроксид натрия диссоциирует по уравнению $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Концентрация ионов $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Используя ионное произведение воды, находим концентрацию ионов водорода в данном растворе:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Поскольку степенные выражения концентрации ионов H^+ неудобны в конкретных количественных расчетах, их заменили логарифмическими функциями. Вместо концентрации ионов водорода для характеристики кислотности среды стали пользоваться десятичным логарифмом концентрации ионов H^+ , взятым с обратным знаком. Эту величину назвали водородным показателем и обозначили рН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

а) Среда нейтральная:

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

б) Среда кислая:

$$\text{pH} < 7, \text{ например } \text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3.$$

в) Среда щелочная:

$$\text{pH} > 7, \text{ например } \text{pH} = -\lg 10^{-10} = 10.$$

Обычная шкала кислотности, приводимая в справочниках в интервале значений $\text{pH} = 0 - 14$, разделена на ряд участков по характеру раствора (табл. 5.5).

Таблица 5.5

$[\text{H}^+]$	1,0	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-14}
рН	0	3	4	6	7	8	9	10	11	14
Характер раствора (среды)	Кислый		Слабо-кислый		Нейтральный	Основной			Щелочной	

$\text{pH} = 0$ соответствует активной концентрации ионов водорода в сильнокислой среде, равной 1 моль/л, а $\text{pH} = 14$ соответствует активной концентрации ионов OH^- в сильном основании (щелочи), равной 1 моль/л. Раствор с концентрацией ионов H^+ , превышающей 1 моль/л, имеет отрицательную величину рН. Так, раствор с активной концентрацией ионов водорода $[\text{H}^+] = 3$ моль/л, имеет значение $\text{pH} = -0,47$.

Раствор с концентрацией гидроксильных ионов, превышающей 1 моль/л, имеет рН больше 14. Например, щелочной раствор с активной концентрацией ионов OH^- , равной 3 моль/л, имеет $\text{pH} = 14,48$.

При $[\text{OH}^-] = 3$ моль/л

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{3} = \frac{10}{3} 10^{-15} = 3,33 \cdot 10^{-15},$$
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 3,33 \cdot 10^{-15} = 14,48.$$

Подобно определению рН, можно рассчитать значение рОН, т.е. показатель степени концентрации гидроксильных ионов:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Для нейтральной среды $\text{pOH} = \text{pH} = 7$.

Для кислых сред $\text{pOH} > \text{pH} > 7$.

Для щелочных сред $\text{pOH} < \text{pH} < 7$.

Связь между рН и рОН выражается следующей зависимостью:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

На практике значение рН определяется либо специальными приборами, либо индикаторным способом.

В качестве индикаторов используют органические вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Для каждого вещества-индикатора имеется свой интервал значений рН, при котором изменяется его окраска. Наибольшее распространение получили индикаторы: лакмус, фенолфталеин, метилоранж и др.

Однако точное значение рН определяется приборами рН-метрами или потенциометрами.

5.9. Гидролиз солей

Гидролизом соли называется химическое взаимодействие ионов растворенной соли с ионами H^+ и OH^- воды. Взаимодействие ионов H^+ и OH^- с ионами растворенной соли приводит к образованию малодиссоциированных продуктов (молекул слабодиссоциирующих кислот или оснований, ионов кислых или основных солей) и к изменению рН среды. Поэтому растворы большинства солей имеют либо кислую, либо щелочную реакцию.

С точки зрения теории гидролиза соли разделили на четыре группы:

1) Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой:

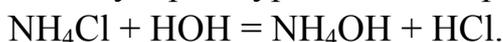


- 2) Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой: FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , NH_4Cl .
- 3) Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой: Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{Cr}_2(\text{SiO}_3)_3$.
- 4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой: NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

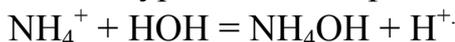
Первые три группы солей подвергаются гидролизу. Рассмотрим особенности гидролиза каждой из групп солей.

1) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, идет по катиону. Это значит, что с ионами OH^- воды взаимодействует катион соли. В растворе накапливаются ионы водорода H^+ , создавая кислую среду, раствор имеет $\text{pH} < 7$. Процесс гидролиза этого типа солей обратимый. Воду в процессе гидролиза удобно записывать так: HOH .

Молекулярное уравнение гидролиза NH_4Cl :

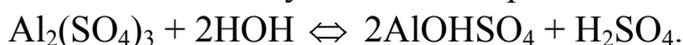


Ионное уравнение гидролиза этой соли:

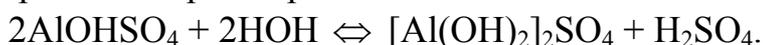


Наличие ионов водорода H^+ в данной реакции указывает на кислую среду. Если катион соли многовалентный, гидролиз идет по стадиям. Причем первая стадия идет при комнатных условиях, а последние стадии – при нагреве. Сказанное продемонстрируем на процессе гидролиза сульфата алюминия:

1-я стадия. К иону алюминия присоединяется одна группа OH^- :



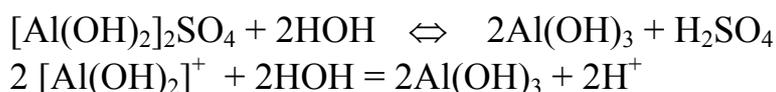
2-я стадия. К иону AlOH^{2+} присоединяется вторая группа OH^- . Реакция протекает при нагреве:



Среда становится еще более кислой, $\text{pH} \ll 7$.

3-я стадия. При длительном кипячении раствора этой соли к иону $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, вернее к катиону $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, образовавшемуся после второй стадии, присоединяется третья группа OH^- и выпадает в осадок гидроксид алюминия.

кипячение



При этом рН среды еще более понижается ($\text{pH} \lll 7$). Чтобы успешно произошла последняя стадия гидролиза, длительное кипячение раствора должно сопровождаться его разбавлением. Так как при комнатных условиях гидролиз протекает только по первой стадии, то обычное растворение соли обязательно сопровождается гидролизом только по первой стадии с некоторым понижением рН раствора.

2) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, идет по аниону. Это означает, что анион соли взаимодействует с ионом H^+ воды. В растворе накапливаются ионы гидроксила OH^- , создавая в растворе щелочную среду. рН раствора становится выше семи ($\text{pH} > 7$). Процесс гидролиза тоже обратимый.

Молекулярное уравнение гидролиза



Ионное уравнение гидролиза

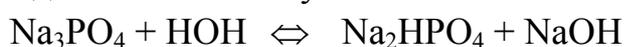


Образовавшиеся ионы OH^- придают раствору щелочной характер ($\text{pH} > 7$).

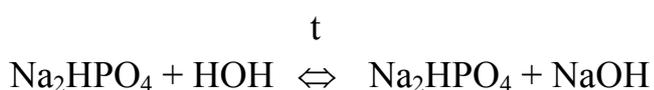
Если анион соли многовалентный, гидролиз идет по стадиям.

Изобразим гидролиз Na_3PO_4 в молекулярном и сокращенном ионном виде по стадиям в зависимости от условий:

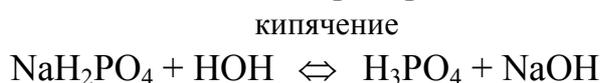
1-я стадия. Комнатные условия.



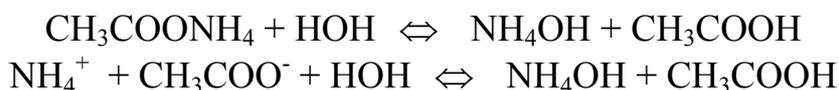
2-я стадия. Нагрев раствора соли. Присоединяется второй водород к аниону соли.



3-я стадия. Длительное кипячение и дополнительное разбавление раствора. Результатом гидролиза является образование ортофосфорной кислоты и дальнейшее повышение рН среды.

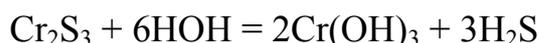


3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, идет сразу по катиону и аниону. В этом случае ион водорода воды присоединяется к аниону соли, а ион гидроксила воды присоединяется к катиону соли и одновременно образуется слабое основание и слабая кислота. Примером такого типа гидролиза может быть растворение уксуснокислого аммония.



Образовавшиеся гидроксид аммония NH_4OH и уксусная кислота CH_3COOH являются слабодиссоциирующими электролитами. Константы диссоциации обоих веществ близки ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Следовательно, реакция раствора практически нейтральна и $\text{pH} = 7$. При рассмотрении гидролиза предыдущих типов солей было сказано, что гидролиз – процесс обратимый. Однако, если соль образована очень слабым основанием и очень слабой кислотой, то гидролиз идет до конца и в одну стадию независимо от величины зарядов катиона и аниона соли.



4) Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергается, так как в этом случае ни катион, ни анион соли не взаимодействуют с ионами H^+ и OH^- воды, т.е. не образуют слабодиссоциирующих соединений. Растворы этих солей остаются нейтральными, $\text{pH} = 7$.

Степень гидролиза

Количественно гидролиз может быть оценен степенью гидролиза β . Степенью гидролиза соли называется отношение числа гидролизованных молей соли к общему числу растворенных молей соли:

$$\beta = \frac{\text{число гидролизованных молей соли}}{\text{число растворенных молей соли}} .$$

Степень гидролиза показывает, какая часть растворенной соли подверглась гидролизу. Она может быть выражена либо в долях единицы, либо в процентах. Например, если из 100 молей растворенной соли подверглось гидролизу 25 молей, то степень гидролиза составит 0,25, или 25 %: $\beta = 25 / 100 = 0,25 \cdot 100 \% = 25 \%$.

Обратимые реакции гидролиза могут характеризоваться также и константой гидролиза. Так, для ионного уравнения гидролиза соли NH_4Cl

$\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ как равновесного процесса можно записать константу равновесия

$$K_{\text{рав}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] [\text{HOH}]}$$

При переносе $[\text{HOH}]$ в левую часть получим

$$K_{\text{рав} [\text{HOH}]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Произведение постоянных величин $K_{\text{рав} [\text{HOH}]}$ обозначают другой постоянной величиной $K_{\text{гид}}$ и называют константой гидролиза:

$$K_{\text{гид}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

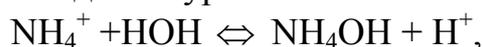
Факторы, влияющие на степень гидролиза

1) *Температура.* При повышении температуры степень гидролиза увеличивается. Это связано с тем, что при повышении температуры усиливается степень диссоциации воды, приводящая к увеличению концентрации ионов H^+ и OH^- , а следовательно, и к углублению процесса гидролиза. Например, степень гидролиза соли CrCl_3 в 0,01 М раствора при температуре от 25 до 75 °С возрастает от 9 до 28 %.

2) *Величина разбавления раствора.* Чем менее концентрирован раствор, тем соль более гидролизирована. Это значит, что степень гидролиза соли зависит от концентрации раствора. Так, для соли Na_2CO_3 степень гидролиза в 0,1 М раствора составляет всего 5 %, а в 0,001 М раствора она возрастает до 34 %.

Следовательно, изменением температуры раствора и концентрации соли можно смещать равновесие гидролиза в ту или иную сторону и усиливать или ослаблять степень гидролиза.

3) Третьим фактором, влияющим на степень гидролиза, является *присутствие в растворе одноименных ионов*. Так, если к раствору соли NH_4Cl , гидролиз которой идет по уравнению



добавить некоторое количество соляной кислоты, то гидролиз будет замедляться. Раствор HCl дополнительно дает в гидролизную систему ион водорода, т.е. одноименный ион, который образуется в результате гидро-

лиза, и это сдвигает равновесие в сторону негидролизированных молекул соли. Степень гидролиза уменьшается от введения в раствор одноименных ионов.

Расчет степени гидролиза соли и величины рН среды

Теоретическую оценку степени гидролиза соли и рН среды можно получить путем несложного расчета. В качестве примера решим следующую **задачу**: рассчитать степень гидролиза соли в 0,1 М раствора Na_3PO_4 при комнатных условиях и оценить рН среды, если при данных условиях гидролиз идет по первой стадии.

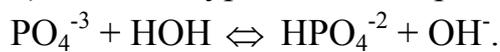
Решение.

1) Степень гидролиза и рН среды вычисляют по следующим формулам:

$$\beta = \frac{N_r}{N_p}, \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}^+],$$

где N_r – число гидролизированных молекул; N_p – общее число растворенных молекул.

2) Запишем уравнение гидролиза (1-я стадия) в ионной форме:



Константа равновесия

$$K_{\text{рав}} = \frac{[\text{HPO}_4^{-2}] [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{-3}] [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Перенесем воду, концентрация которой постоянна, влево, т.е. к константе равновесия, и произведение $K_{\text{рав}} [\text{H}_2\text{O}]$ обозначим новой постоянной K_r , которую назовем константой гидролиза:

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{-2}] [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{-3}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}.$$

Правую часть полученного выражения умножим на $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$:

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{-2}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{-3}] [\text{H}^+]}$$

В полученном выражении произведение $[H^+][OH^-]$ представляет собой ионное произведение воды, $K_B = 10^{-14}$.

Оставшаяся часть $\frac{[HPO_4^{-2}]}{[PO_4^{-3}][H^+]}$ является перевернутым выражением

константы диссоциации ортофосфорной кислоты по третьей стадии:

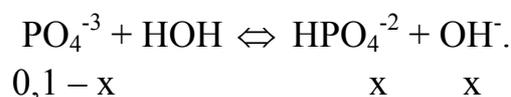


$$K_3 = \frac{[PO_4^{-3}][H^+]}{[HPO_4^{-2}]} = 1,26 \cdot 10^{-12} \text{ (значение } K_3 \text{ взято из справочника).}$$

Подставим значения K_B и K_3 в выражение K_r и определим величину константы гидролиза:

$$K_r = \frac{10^{-14}}{1,26 \cdot 10^{-12}} = 7,95 \cdot 10^{-3}.$$

Далее обозначим через x число гидролизованных молекул Na_3PO_4 по первой стадии. На момент равновесия образуется x моль иона HPO_4^{-2} и x моль иона OH^- . Остается негидролизованно $(0,1 - x)$ моль ионов PO_4^{-3} .



$$0,1 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad x$$

Подставим эти значения в выражение константы гидролиза:

$$K_r = \frac{[HPO_4^{-2}][OH^-]}{[PO_4^{-3}]} = \frac{[x][x]}{[0,1 - x]} = 7,95 \cdot 10^{-3}.$$

Получим следующее квадратное уравнение:

$$x^2 + 7,95 \cdot 10^{-3}x - 7,95 \cdot 10^{-4} = 0.$$

Решив это уравнение, определим значение x :

$$x = 2,44 \cdot 10^{-2}.$$

Это значит, что число гидролизованных молекул $N_r = 2,44 \cdot 10^{-2}$ и столько же образуется гидроксогрупп, т.е. $[OH^-] = 2,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Рассчитываем степень гидролиза соли:

$$\beta = \frac{N_r}{N_p} = \frac{2,44 \cdot 10^{-2}}{0,1} \cdot 100 \% = 24,4 \%$$

Получив значение $[\text{OH}^-] = 2,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л, используя ионное произведение воды, определим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{2,44 \cdot 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-13}.$$

Рассчитываем pH гидролиза:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 4 \cdot 10^{-13} = 12,4.$$

Итак, степень гидролиза соли NaPO_4 в 0,1 М раствора при комнатных условиях составляет 24,4 %, среда стала щелочной, pH = 12,4.

5.10. Течение реакций в растворах электролитов

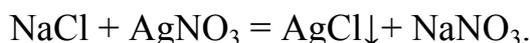
По теории электролитической диссоциации взаимодействие между веществами в растворах электролитов протекает путем взаимодействия между их ионами.

Однако такое взаимодействие между ионами не всегда происходит. Так, если смешать раствор NaCl с раствором KNO_3 , то никакого взаимодействия между их ионами не будет. В общем растворе в равновесии находятся ионы Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , так как сильные электролиты в растворах диссоциируют на ионы полностью.

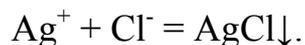
Взаимодействие между ионами в растворах электролитов с образованием конечных продуктов возможно в следующих четырех случаях:

1. Образование осадка труднорастворимого соединения

Если смешать раствор NaCl с раствором AgNO_3 , то эти два электролита будут взаимодействовать, так как образующийся хлорид серебра выпадает в осадок:

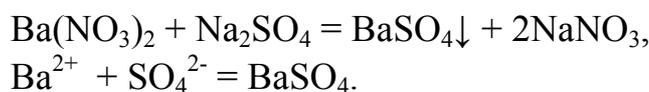


В данном случае взаимодействие происходит между ионами серебра и хлора:



Удаление из зоны раствора в виде осадка одного из образующихся веществ приводит к смещению равновесия в сторону продуктов реакции.

Аналогично протекают реакции между растворами $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 :

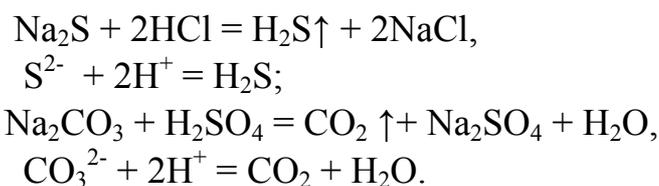


Если в результате реакции образуются несколько труднорастворимых соединений, то в первую очередь выпадает в осадок наименее растворимое вещество.

Первым условием протекания реакции в растворах электролитов является связывание тех или иных ионов в труднорастворимое соединение.

2. Образование газообразного вещества

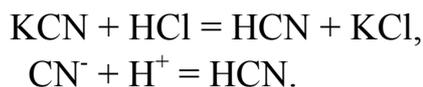
Вторым фактором протекания реакции в растворах электролитов является связывание отдельных ионов в газообразное вещество. Примером такого взаимодействия могут быть реакции, в результате которых выделяются газообразные H_2S и CO_2 :



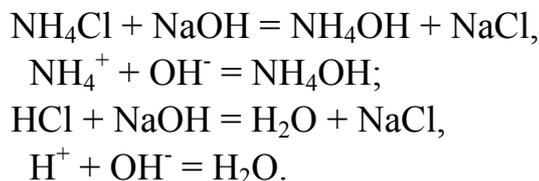
Газообразное вещество, как и труднорастворимое, покидает границы раствора, и это ведет к смещению равновесия в сторону продуктов реакции.

3. Образование слабодиссоциируемого соединения

Третьим фактором, обуславливающим протекание реакции в растворах электролитов, является взаимодействие между ионами с образованием слабодиссоциируемого соединения. Так, если смешать растворы KCN и HCl, то реакция идет до конца, так как образуются молекулы слабодиссоциируемой кислоты:



Аналогично протекает реакция и между растворами NH_4Cl и NaOH , или реакция нейтрализации:

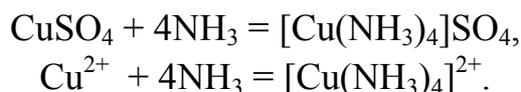


И гидроксид аммония, и вода относятся к слабодиссоциируемым соединениям.

4. Образование комплексов

Иногда к первым трем факторам добавляют и случай образования комплексов. Например, протекает реакция между раствором сульфата меди

и раствором аммиака. Ион меди Cu^{2+} связывается с аммиаком в комплексное соединение:

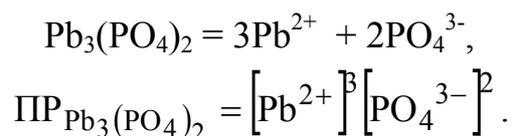


Комплексные ионы очень устойчивые частицы, и связывание ионов в комплексы сдвигает равновесие в сторону продуктов реакции.

5.11. Произведение растворимости

Произведением растворимости (ПР) называют произведение концентрации ионов труднорастворимого электролита в насыщенном растворе.

Если труднорастворимый электролит диссоциирует с образованием нескольких одинаковых ионов, то при вычислении ПР этого электролита концентрации ионов должны быть возведены в степени, равные числу одинаковых ионов в уравнении диссоциации, например:



Для большинства труднорастворимых электролитов значения их произведений растворимости определены и содержатся в соответствующих справочниках. Эти значения ПР используются для решения ряда практических задач, в частности, для определения растворимости и концентрации ионов труднорастворимого соединения в его насыщенном растворе, а также для определения возможности образования осадка труднорастворимого электролита при заданных концентрациях исходных веществ. В этом случае необходимо рассчитать произведение концентрации ионов (ПК) и сравнить его с произведением растворимости (ПР).

Если произведение концентрации ионов в растворе меньше его произведения растворимости, то осадок не образуется:



Такой раствор является еще не насыщенным. Если произведение концентрации ионов превышает произведение растворимости, раствор становится насыщенным, а затем и пересыщенным и это ведет к выпадению осадка:



Ненасыщенный раствор каких-либо электролитов, например AgCl, можно сделать насыщенным, если к нему прибавлять электролит с одноименным ионом.

Так, если к ненасыщенному раствору AgCl, у которого $PK < PP_{AgCl}$ ($1,5 \cdot 10^{-10}$), прибавлять понемногу KCl или HCl, то произведение $[Ag^+][Cl^-]$ постепенно достигает величины PP, раствор из ненасыщенного становится насыщенным и из раствора выпадает осадок AgCl.

Для растворения осадка нужно, наоборот, уменьшить концентрацию хотя бы одного из ионов в насыщенном растворе, чтобы произведение концентрации ионов стало меньше величины произведения растворимости.

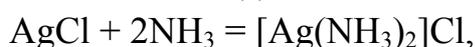
Этого достигают, как правило, связыванием одного из ионов осадка, находящегося в растворе, с ионом добавляемого реагента в слабодиссоциирующее или летучее соединение.

Растворение труднорастворимого электролита может происходить в случаях образования:

а) растворимого слабодиссоциирующего соединения:



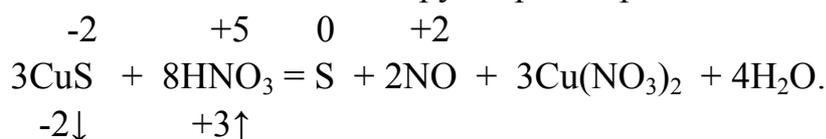
б) комплексного соединения:



в) газообразного вещества:



или в случае окислительно-восстановительной реакции, приводящей к изменению степени окисления ионов труднорастворимого электролита:



Задача 1. Определить, будет ли выпадать осадок, если смешать 100 мл 0,02 М раствора CaCl и 100 мл 0,05 М Na₂SO₄?

Решение.

1) Из справочника берем значение $PP_{CaSO_4} = 6 \cdot 10^{-5}$.

2) Для определения, будет ли в данном случае образовываться осадок, необходимо рассчитать PK_{CaSO_4} и сравнить с PP_{CaSO_4} .

3) При смешивании равных объемов двух растворов концентрации солей, а следовательно, и их ионов будут уменьшаться в два раза. Так, $[Ca^{2+}] = 0,01$ моль/л, а концентрация сульфат-иона $[SO_4^{2-}] = 0,025$ моль/л.

4) Рассчитаем произведение концентрации:

$$PK = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-4}.$$

5) Сравним ПК с ПР: $2,5 \cdot 10^{-4} > 6 \cdot 10^{-5}$, т.е. ПК > ПР. Осадок образуется.

Задача 2. Определить растворимость Ag_2SO_4 , если $PP_{Ag_2SO_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$.

Решение. $Ag_2SO_4 \Leftrightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-}$; $[Ag^+][SO_4^{2-}] = 7,7 \cdot 10^{-5}$.

Обозначим x растворимость. Если x моль/л растворилось соли Ag_2SO_4 , то ионов серебра образовалось $2x$, ионов SO_4^{2-} – x .

Подставляем значения $[Ag^+]$ и $[SO_4^{2-}]$ в ПР:

$$[x]^2 [x] = 7,7 \cdot 10^{-5}; \quad x^3 = 7,7 \cdot 10^{-5};$$

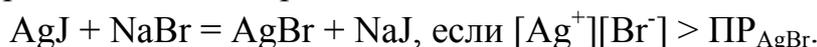
$$x = 4,2 \cdot 10^{-2}.$$

Растворимость Ag_2SO_4 равна $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Задача 3. Определить, при какой концентрации $NaBr$ будет AgI превращаться в $AgBr$: $PP_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$; $PP_{AgBr} = 6,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение.

1) Превращение идет по реакции:



2) По отношению к AgI раствор будет насыщенный и концентрация ионов Ag^+ равна:

$$\sqrt{PP_{AgI}} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-16}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

3) Исходя из значения PP_{AgBr} определим концентрацию $[Br^-]$:

$$[Br^-] = \frac{PP_{(AgBr)}}{[Ag^+]} = \frac{6,3 \cdot 10^{-13}}{1,23 \cdot 10^{-8}} = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, если концентрация $NaBr$ станет равной $5,12 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то AgI начнет превращаться в $AgBr$. При более низких концентрациях такого превращения не будет.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие системы называют растворами?
2. Дать классификацию растворов.
3. Что называют растворимостью?
4. Назвать факторы, влияющие на растворимость веществ.
5. Какие вам известны способы выражения концентрации?

6. Каков физический смысл молярности, нормальности и процентной концентрации растворов?
7. Что такое осмос, дать формулировку закона Вант-Гоффа.
8. Дать формулировку законов Рауля.
9. Написать формулы для расчёта осмотического давления, понижения давления пара над раствором, понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов.
10. Каким образом применяют законы Вант-Гоффа и Рауля к растворам электролитов?
11. Что такое степень диссоциации вещества?
12. На какие группы делятся растворы электролитов по величине их степени диссоциации?
13. Написать выражение константы диссоциации для растворов слабых электролитов.
14. Написать математическое выражение закона разбавления Оствальда.
15. В чём особенность растворов сильных электролитов? Что такое активная концентрация?
16. Каков физический смысл коэффициента активности?
17. По какой формуле рассчитывают ионную силу раствора?
18. Что такое ионное произведение воды?
19. Какая связь между рН и рОН?
20. По какой формуле рассчитывают рН растворов?
21. Что такое гидролиз?
22. Привести примеры гидролиза солей слабых оснований и сильных кислот; сильных оснований и слабых кислот.
23. Как меняется рН среды при гидролизе солей?
24. Что такое степень гидролиза?
25. Дать определение понятия «произведение растворимости».
26. В каких случаях выпадает осадок при смешивании растворов электролитов?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закончилось знакомство с очередными пятью главами курса химии (начальные главы были рассмотрены ранее в первой части соответствующего пособия, изданного в 2002 г.). В материалах данного учебного пособия заложены основы химической энергетики и кинетики, рассмотрены многообразие комплексных соединений и теория растворённого состояния вещества. Авторы старались излагать материал в доходчивой форме в соответствии с логикой химической науки, сохраняя высокий теоретический уровень дисциплины.

Для проверки усвоения материала в конце каждой главы приведены контрольные вопросы. Авторы рекомендуют давать ответы на все вопросы. Если возникнут затруднения при ответе, необходимо ещё раз обратиться к соответствующему параграфу и прочитать его ещё раз более внимательно, затем дать ответ на представленный вопрос.

В планируемом издании третьей части курса химии будут изложены теория окислительно-восстановительных реакций и основы электрохимических процессов.

Авторы будут благодарны за все замечания и предложения по данному пособию и учтут их в дальнейшей работе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Стёпин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: Учеб. Для хим. И хим.-технол. Спец. Вузов. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия: учеб. пособие для вузов. – СПб.: Химия, 1995. – 624 с.

Общая химия в формулах, определениях схемах: Учеб. пособие И.Е. Шиманоаич., М.Л. Павлович., В.Ф. Тикавый., П.М. Малашко; Под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн.: Універсіэцкое. 1996. – 528 с.

4.Слета Л.А. Химия: Справ. – Харьков: Фолио; Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 496 с.

5.Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. Для техн. напр. и спец. Вузов. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.

6.Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: Химия металлов: В 2 т. – М.: Мир. – Т. I, 1971. – 560 с.; Т. II, 1972. – 871 с.

7.Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов перераб. и доп. – М: Высш. шк., 1983. – 248 с.

8.Зайцев О.С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества. – М.: Высш. шк., 1983. – 248 с.

9.Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. – М.: Химия. 1990. – 332 с.

10.Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия кондиционных соединений. – М.: Высш. шк., 1990. – 432 с.

11.Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия., 1987. – 696 с.

12.Ремсден Э.Н. Начала современной химии. – Л.: Химия. 1989. – 784 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
Глава 1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	4
1.1. Состав комплексных соединений.....	5
1.2. Номенклатура комплексных соединений.....	6
1.3. Классификация комплексных соединений.....	8
1.4. Изомерия комплексных соединений.....	9
1.5. Химическая связь в комплексах	11
1.5.1. Метод валентных связей	11
1.5.2. Теория кристаллического поля.....	15
1.5.3. Метод молекулярных орбиталей.....	21
1.6. Диссоциация комплексных соединений.....	26
1.7. Реакции с комплексными соединениями.....	27
Вопросы для самоконтроля.....	28
Глава 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	29
2.1. Основные понятия и определения.....	29
2.2. Энергетические эффекты химических процессов	31
2.3. Первый закон термодинамики	32
2.4. Законы термохимии. Термохимические расчеты	35
2.5. Энтропия. Энергия Гиббса. Направленность химических процессов.....	37
Вопросы для самоконтроля.....	42
Глава 3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	43
3.1. Сущность кинетики химических процессов	43
3.2. Факторы, влияющие на скорость гомогенных реакций.....	46
3.2.1. Химическая природа реагирующих веществ	46
3.2.2. Концентрации взаимодействующих веществ	47
3.2.3. Влияние температуры.....	49
3.2.4. Влияние давления	53
3.3. Катализаторы. Гомогенный катализ	53
3.4. Особенности кинетики гетерогенных реакций.....	55
3.5. Цепные реакции	58
Вопросы для самоконтроля.....	60

Глава 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	61
4.1. Причины обратимости химических процессов.....	61
4.2. Факторы, влияющие на химическое равновесие	64
4.3. Особенности равновесия в гетерогенных системах	67
4.4. Химико-экологические равновесия.....	67
Вопросы для самоконтроля.....	69
Глава 5. РАСТВОРЫ.....	69
5.1. Общая характеристика растворов. Классификация	69
5.2. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость.....	71
5.3. Способы выражения концентрации растворов	75
5.4. Свойства растворов неэлектролитов.....	76
5.5. Растворы электролитов.....	80
5.6. Характеристика растворов слабых электролитов.....	84
5.7. Особенности растворов сильных электролитов	88
5.8. Ионное произведение воды. Водородный показатель	90
5.9. Гидролиз солей	93
5.10. Течение реакций в растворах электролитов.....	100
5.11. Произведение растворимости.....	102
Вопросы для самоконтроля.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	107

Учебное издание

ОРЛИН Николай Александрович
КУЗУРМАН Валентина Алексеевна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие
Часть 2

Редактор И.А. Арефьева
Корректор В.В. Гурова
Компьютерная верстка Е.Г. Радченко

ЛР № 020275. Подписано в печать 10.10.03
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 7,10. Тираж 100 экз.
Заказ

Редакционно-издательский комплекс
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.